This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

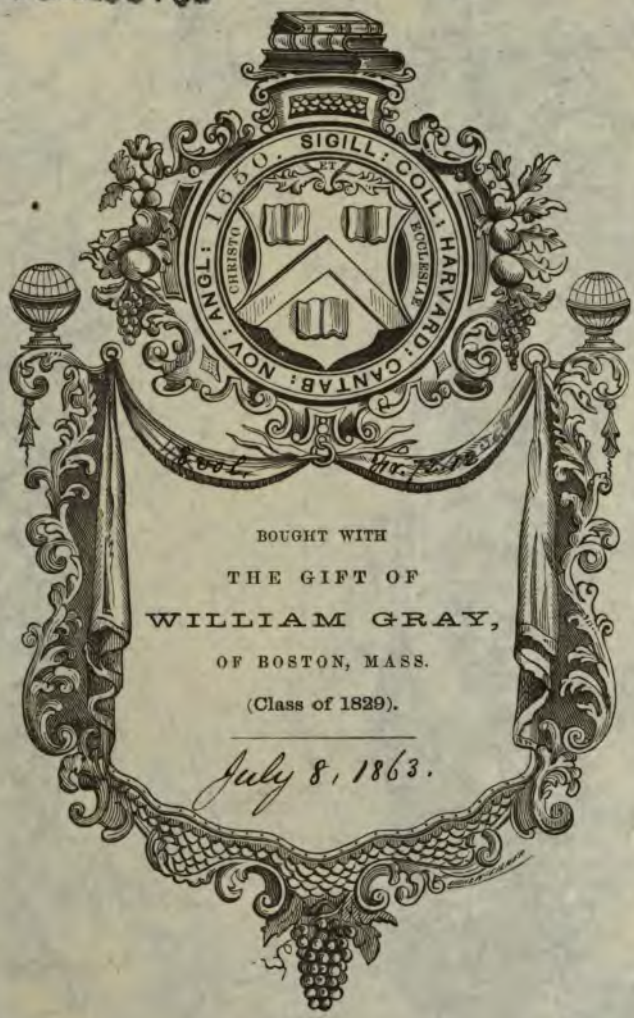
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

WIDENER LIBRARY
HX GF6J K

31.281

Sci 1280.60



BOUGHT WITH

THE GIFT OF

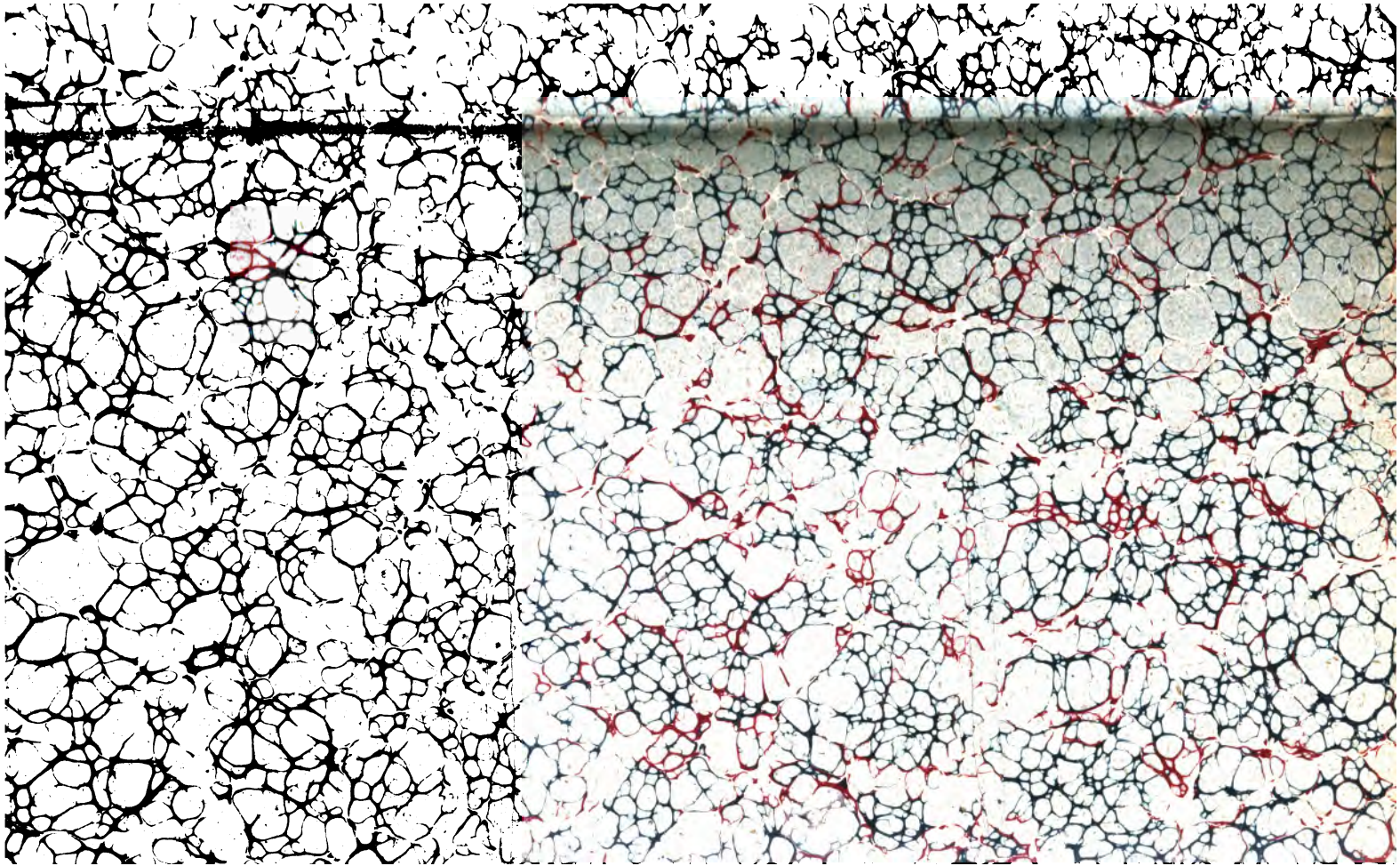
WILLIAM GRAY,

OF BOSTON, MASS.

(Class of 1829).

July 8, 1863.

SCI RARY



RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

COMPTE RENDU

DES PROGRÈS DE LA CHIMIE PURE

EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

PAR

M. AD. WURTZ

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

FRIEDEL, **GIRARD**, **Félix LE BLANC et RICHE**, pour la France;
WILLIAMSON, pour l'Angleterre;
LIEBEN, pour l'Allemagne;
KEKULÉ, pour la Belgique;
L. SCHISCHKOFF, pour la Russie;
ROSING, pour les pays scandinaves;
FRAPOLLI, pour l'Italie;
MUÑOS DE LUNA, pour l'Espagne.

D'OCTOBRE 1858 A DÉCEMBRE 1859

PARIS

CHEZ PILLET FILS AINÉ, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

Et chez L. HACHETTE et Ce, rue Pierre-Sarrazin, 14.

1859

Sci 1280.60

1863, July 8.
4 [illegible] 5.36.6.

AVANT-PROPOS

Ce Journal est destiné à mettre le public de notre pays au courant des progrès que la chimie pure accomplit en France et à l'étranger.

Un recueil de ce genre n'existe pas dans notre littérature scientifique et paraît répondre à un besoin réel. Il n'admettra aucun travail original, mais il offrira au lecteur un tableau succinct et aussi complet que possible des découvertes dont la science s'enrichit chaque jour et qui auront été publiées ailleurs.

La critique n'en sera pas exclue. Avons-nous besoin d'ajouter qu'elle sera toujours mesurée et bienveillante?

Nous apporterons le plus grand soin à l'indication des sources; quelquefois même nous nous bornerons à donner les titres des mémoires en mentionnant l'ouvrage où le lecteur pourra les trouver.

La forme périodique que nous avons adoptée nous permettra de suivre de près le mouvement scientifique de l'année. Pour celle qui s'écoule, obligés de faire un choix parmi tant de matériaux, nous n'avons rendu compte, à quelques exceptions près, que des mémoires qui ont paru à partir du mois de juillet.

J'ai été secondé très-activement dans ce travail par M. Friedel pour les mémoires allemands, par M. Girard pour les mémoires anglais, et par M. Riche pour ceux qui ont été publiés en France. Cette collaboration me sera d'un grand secours, ainsi que celle de nos correspondants étrangers.

Je me félicite d'avoir pu combiner cette publication avec celle que M. Barreswil se proposait d'entreprendre de son côté. Distinctes par la rédaction, elles pourront se compléter l'une l'autre de manière à permettre au lecteur de suivre pas à pas les progrès de la science dans son développement théorique et dans ses applications.

AD. WURTZ.

Paris, 1er octobre 1858.

RÉPERTOIRE

DE

CHIMIE PURE

CHIMIE MINÉRALE

Note sur les équivalents des corps simples, par **M. DUMAS** (1).

M. Dumas a communiqué la suite de ses travaux importants sur les équivalents.

Parmi les corps qu'il a étudiés, vingt-deux ont des équivalents qui sont des multiples de l'hydrogène par un nombre entier :

Oxygène	8	Iode	127
Soufre	16	Carbone	6
Sélénium	40	Silicium	14
Tellure	64	Molybdène	48
Azote	14	Tungstène	92
Phosphore	31	Lithium	7
Arsenic	75	Sodium	23
Antimoine	122	Calcium	20
Bismuth	214	Fer	28
Fluor	19	Cadmium	56
Brome	80	Etain	59

sept ont des équivalents qui sont des multiples de la moitié de l'équivalent de l'hydrogène :

Chlore	35,5	Nickel	29,5
Magnésium	12,5	Cobalt	29,5
Manganèse	27,5	Plomb	103,5
Barium	68,5		

trois ont des équivalents qui sont des multiples du quart de l'équivalent de l'hydrogène :

Aluminium	13,75
Strontium	43,75
Zinc	32,75

(1) *Comptes rendus*, T. XLVI, p. 951.

Dans chacune de ces séries, les résultats individuels sont en général si rapprochés de la moyenne admise dans le tableau précédent, qu'on ne peut pas faire passer un des corps qu'il comprend d'une série à l'autre sans s'écarter considérablement de l'expérience.

Plus on multiplie les épreuves, plus au contraire le chiffre moyen s'en trouve confirmé.

Parmi les comparaisons que ces résultats permettent de faire, on remarquera la suivante :

Azote.....	14	Phosphore..	31	Arsenic....	75	Antimoine....	122
Fluor.....	19	Chlore.....	35,5	Brome.....	80	Iode.....	127

Il est clair qu'en ajoutant 108 à l'azote, on obtient l'équivalent de l'antimoine; de même qu'en ajoutant 108 au fluor, on obtient l'équivalent de l'iode;

Qu'en ajoutant 61 à l'équivalent de l'azote, on obtient celui de l'arsenic; de même qu'en ajoutant 61 à celui du fluor, on obtient celui du brome;

Qu'en un mot ces huit équivalents peuvent être placés sur deux droites parallèles, les ordonnées de la familles de l'azote étant prolongées d'une quantité égale à 5, venant rencontrer la droite où sont placés les équivalents de la famille du fluor,

Sauf le phosphore et le chlore, qui sont séparés par 4,5 seulement au lieu de l'être par 5.

Tous les essais qui ont été tentés pour découvrir quelque cause d'erreur dans la détermination de l'équivalent de phosphore n'ont eu d'autre résultat que de confirmer l'équivalent de M. Schrötter, c'est-à-dire 31.

On comprendra que ces résultats donnent lieu, pour la classification des métaux, à les ranger dans une table à deux entrées par séries assujetties à un double parallélisme, ce qui donne satisfaction d'ailleurs aux diverses analogies qui les unissent entre eux.

En effet, tout en les rangeant par familles naturelles, chacun d'eux se trouve placé à proximité de deux corps appartenant à deux familles voisines et rangés sur les deux droites les plus rapprochées de celle sur laquelle se trouve le métal pris pour terme de comparaison.

En un mot, dans une table de ce genre, chaque métal se trouve entouré de quatre autres qui se lient à lui par des analogies de diverse nature plus ou moins étroites.

Sur la détermination des densités, par **M. H. SCHIFF** (1).

On prend un petit tube bouché par un bout, exactement calibré, portant une division en fractions de centimètre cube; on y introduit un liquide qui n'attaque pas la substance dont on veut déterminer la densité, tel que l'alcool, le naphte, la benzine; on le bouche avec un bouchon de liége, on lit exactement la hauteur du liquide dans le tube fixé sur un petit support, et on le pèse. Après cela on y introduit, au moyen d'un entonnoir, la substance réduite en poudre grossière, on lit de nouveau la hauteur du liquide dans le tube et on pèse de nouveau. La différence des pesées exprime le poids du corps en grammes; pour avoir la densité cherchée, il suffit de diviser ce poids par le volume qu'occupe la substance dans le tube, et qui est donné, en centimètres cubes, par la différence de niveau observée.

En employant les liquides qu'on vient d'indiquer, on ne voit jamais de bulles d'air adhérer à la poudre. Si cela arrivait exceptionnellement, il serait facile de les dégager par quelques légères secousses imprimées à l'appareil.

Sur les volumes spécifiques de quelques séries de combinaisons inorganiques, par **M. H. SCHIFF** (2).

L'objet principal du Mémoire de M. H. Schiff est la détermination des volumes spécifiques (quotients des poids atomiques par les densités) de trois séries de sulfates, savoir : 1° des vitriols $SM^2O^4 = 7H^2O$, dans lesquels H peut être remplacé par Hg, Zn, Ni, Co, Fe et Mn (3).

2° Des sulfates doubles de métaux alcalins et de métaux de la série magnésienne, $S,Al^c\,MO^4 + 3\,H^2O$, où le métal alcalin est ou Ka ou Am, et dans lesquels M peut être remplacé par les métaux de la série magnésienne Mg, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Ca, Cd et probablement Cr.

3° Des aluns dont la formule générale est représentée par $S, Al^c{}^1/_2\,M^1/_2O^4 + 6\,H^2O$. Dans les aluns, Al^c peut être remplacé par les quatre métaux alcalins, et M par Al=9,2 Cr=18, O, Fe=18,66 et Mn=18,4.

Tous ces sulfates sont rapportés à la formule de l'acide sulfurique SH^2O^4, dans laquelle deux équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par des équivalents entiers ou fractionnaires d'un seul ou de plusieurs métaux, la somme de ces équivalents étant toujours égale à 2.

Cette manière d'envisager la constitution des sels dont il s'agit apporte

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVII, p. 59. [Nouv. sér., T. XXXI.] Juillet 1858.

(2) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVII, p. 64. [Nouv. sér., T. XXXI.] Juillet 1858.

(3) O=16, S=32, H=1, etc.

une grande simplicité dans les formules qui expriment leur composition. En voici un exemple. Il existe plusieurs combinaisons de sulfates doubles de la série magnésienne, entre autres un sulfate double d'ammoniaque et de zinc combiné à un sulfate double de potasse et de magnésie. C'est en quelque sorte un sulfate double doublé dont la constitution est représentée dans la théorie dualistique par la formule :

$$2(AmO,SO^3 + ZnO,SO^3 + 6HO) + 3(KO,SO^3 + MgO,SO^3 + 6HO).$$

Dans la théorie des types moléculaires (1), la formule de ce sel devient :

$$SAm^2/_5\, K^3/_5\, Zn^2/_5\, Mg^3/_5\, O^4 + 3H^2O.$$

Si l'on calcule les volumes spécifiques des vitriols, on trouve une grande concordance entre les nombres qui les expriment et qui oscillent autour de 146, entre des limites très-peu étendues.

La concordance est moins grande entre les nombres qui expriment les volumes spécifiques des sulfates doubles de la série magnésienne. Ici les nombres varient de 99,2 au minimum à 108 au maximum. La moyenne est de 104.

Les volumes spécifiques des aluns sont assez concordants. Celui de l'alun ordinaire à base de potasse est de 137,8. Les autres s'écartent assez peu de ce dernier chiffre. La moyenne est de 139 environ.

Si maintenant on compare les volumes spécifiques des trois séries de sulfates dont on vient de donner les valeurs moyennes aux volumes spécifiques des trois hydrates d'acide sulfurique correspondants, et qui sont pour $SH^2O^4 + 7H^2O$, 167,1, pour $SH^2O^4 + 3H^2O$ 97,4 et pour $SH^2O^4 + 6HO$ 149,2, on constate entre ces nombres et les précédents des différences assez grandes pour qu'il soit impossible de tirer de cette comparaison une conclusion quelconqne relativement à la constitution de ces sul-

(1) Je me sers à dessein de ce terme de « théorie des types moléculaires, » qui exprime beaucoup mieux le véritable sens et la portée des théories modernes que le mot de « système unitaire, » dont beaucoup de personnes paraissent avoir oublié la signification première. Il a été inventé à une époque où Laurent et Gerhardt soutenaient qu'il y avait autant de formules rationnelles que de réactions, que ces formules ne servaient à rien, et que les relations entre les composés organiques ne ressortaient clairement que de la considération des formules brutes, etc. A mon avis, cette direction était fausse, et la théorie du pêle-mêle était une erreur de Laurent et de Gerhardt. Le mot de « système unitaire » en était l'expression et la rappelle. Ai-je besoin d'ajouter que les derniers travaux de Gerhardt l'ont réparée de la manière la plus éclatante?

Au reste, cette erreur est résultée plutôt de l'exagération d'un point de vue vrai que d'une conception fausse en elle-même. Il est certain que personne ne peut avoir la prétention d'indiquer par une formule rationnelle la position exacte des atomes. Mais qui pourrait nier que ces formules expriment bien plus clairement que les formules brutes les métamorphoses et les rapports de dérivation des combinaisons? A. W.

fates. Tels sont les points principaux que l'auteur établit et discute dans son Mémoire.

En ce qui concerne les conclusions secondaires, les règles qu'il donne pour l'analyse des sulfates complexes et les détails qui ne sont pas susceptibles d'être reproduits en abrégé, nous renvoyons le lecteur au travail original.

Sur les chlorures du soufre, par **M. L. CARIUS** (1).

M. Carius a publié des recherches étendues sur les chlorures de soufre. On en admet généralement deux, un sous-chlorure jaune et un chlorure rouge. Le premier est un composé stable, volatil sans décomposition, bouillant de 138° à 139°; le second se décompose par la distillation en abandonnant constamment du chlore, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du sous-chlorure. La même décomposition s'accomplit, d'après l'auteur, lorsqu'on y fait passer un courant d'air à une température inférieure à son point d'ébullition.

M. Millon avait décrit un monochlorure de soufre solide et cristallin qu'il a envisagé plus tard comme un oxychlorure $Cl^2S^2O^3$. M. Carius s'est assuré que cette dernière opinion est exacte. On obtient facilement ces cristaux d'oxychlorure en faisant passer du chlore humide à travers du chlorure de soufre rouge maintenu à une basse température.

L'auteur énonce diverses hypothèses sur la constitution des deux chlorures de soufre liquides. En ce qui concerne le chlorure rouge brun qu'on a envisagé comme le monochlorure SCl, il n'admet pas que ce soit un composé défini. Selon lui, c'est ou une dissolution de chlore dans le sous-chlorure, ou un mélange de sous-chlorure avec un chlorure plus élevé correspondant à l'acide sulfureux, et facilement décomposable par la chaleur.

L'étude des réactions qu'exerce ce chlorure de soufre sur divers composés organiques l'a conduit à donner la préférence à cette dernière hypothèse.

En effet, lorsqu'on fait réagir le chlorure de soufre rouge sur l'acide benzoïque, par exemple, on constate qu'il se forme, indépendamment du chlorure de benzoyle, de l'acide sulfureux, une certaine quantité du composé particulier que M. H. Schiff a obtenu en décomposant le perchlorure de phosphore par le gaz acide sulfureux, et qu'il a nommé chlorure de thionyle.

Les choses se passent donc dans cette réaction comme si le chlorure

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVI, p. 291. [Nouv. sér., T. XXX]. Juin 1858.

de soufre rouge se scindait en sous-chlorure et en un chlorure supérieur SCl^2, qui, en réagissant sur l'acide benzoïque, produirait le chlorure de thionyle :

$$SCl^4 + 2\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O = Cl,C^7H^5O + ClH + Cl^2SO \text{ (1).}$$

Acide benzoïque. Chlorure de benzoyle. Chlorure de thionyle.

En vertu d'une réaction secondaire, il peut se former de l'acide sulfureux :

$$SCl^4 + 2\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O = Cl,C^7H^5O + ClH + SO^2.$$

Acide benzoïque. Chlorure de benzoyle.

La réaction du chlorure du soufre rouge est analogue à la précédente : il se forme dans la première phase de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'éthyle et du chlorure de thionyle; dans la seconde, de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'éthyle et de l'acide sulfureux :

$$SCl^4 + \left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = Cl,C^2H^5 + ClH + Cl^2SO.$$

Alcool. d'éthyle. Chlorure. Chlorure de thionyle.

$$Cl^2SO + \left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = Cl,C^2H^5 + ClH + SO^2.$$

Chlorure de thionyle. Alcool. Chlorure d'éthyle.

L'auteur fait remarquer que l'existence d'un chlorure de sélénium correspondant à l'acide sélénieux fournit une preuve indirecte en faveur de l'existence du chlorure SCl^4, correspondant à l'acide sulfureux.

Quant au sous-chlorure de soufre, M. Carius le compare au chlorosulfure de phosphore. Ce serait le chlorosulfure de soufre, Cl^2SS. Le tableau suivant fait comprendre cette pensée, en même temps qu'il montre les rapports qui existent entre les chlorures de phosphore et les chlorures de soufre.

Perchlorure de phosphore	Cl^3PCl^2	Cl^2SCl^2	perchlorure de soufre hypothétique.
Chloroxyde de phosphore	Cl^3PO	Cl^2SO	chlorure de thionyle.
Chlorosulfure de phosphore	Cl^3PS	Cl^2SS	chlorosulfure de soufre (sous-chlorure de soufre).

Pour justifier ces rapprochements, il était nécessaire de faire voir que le sous-chlorure de soufre se forme de la même manière que le chlorosulfure de phosphore. Il en est réellement ainsi.

(1) C = 12; H = 1; O = 16; S = 32; Cl = 35,5.

En effet, M. Carius démontre : 1° qu'on peut obtenir le chlorosulfure de phosphore par l'action du pentasulfure de phosphore sur le chloroxyde ; 2° qu'on peut obtenir du sous-chlorure de soufre par l'action du pentasulfure de phosphore sur le chlorure de thionyle. Ces réactions sont parfaitement concordantes. Nous allons formuler la dernière :

$$\underset{\text{Pentasulfure de phosphore.}}{P^2S^5} + \underset{\text{Chlorure de thionyle.}}{5(Cl^2SO)} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{P^2O^5} + \underset{\text{Sous-chlorure de soufre.}}{5(Cl^2SS)}.$$

Le chlorure de thionyle qui a servi à ces expériences a été préparé par l'action du chloroxyde de phosphore sur le sulfite de chaux sec. Les deux corps, employés dans le rapport des équivalents, sont enfermés dans des tubes et chauffés à 150°. Le chlorure de thionyle, bouillant vers 80°, se sépare facilement par la distillation fractionnée de l'excès de chloroxyde de phosphore.

La formule Cl^2SS, attribuée au sous-chlorure de soufre, trouve une certaine confirmation dans les réactions qu'exerce ce corps sur diverses substances, telles que les acides, les alcools, l'eau, etc. Fait-on réagir le sous-chlorure sur l'alcool ordinaire, par exemple, il se forme du mercaptan et du chlorure de thionyle :

$$Cl^2SS + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S + Cl^2SS.$$

Seulement le chlorure de thionyle peut réagir secondairement sur le mercaptan et sur une nouvelle quantité d'alcool, et produire de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux, du soufre, du sulfite d'éthyle, du chlorure d'éthyle, etc.

En se décomposant sous l'influence de l'eau, le sous-chlorure de soufre donne de l'hydrogène sulfuré, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux. Cette réaction est facile à interpréter, si l'on admet pour le sous-chlorure de soufre la formule Cl^2SS. On a en effet :

$$2(H^2O) + Cl^2SS = H^2S + 2(ClH) + SO^2.$$

Les déductions et les rapprochements de M. Carius nous paraissent ingénieux, surtout en ce qui concerne le sous-chlorure de soufre. Les expériences bien conçues dont nous venons de rendre compte jettent une vive clarté sur la constitution de ce corps. Il ne semble pas que la question soit aussi avancée pour le chlorure de soufre rouge. Au lieu d'être un mélange de sous-chlorure et avec le chlorure SCl^4, ce corps pourrait avoir, comme on l'a supposé jusqu'ici, la composition représentée par la formule SCl^2, ou par un multiple de cette formule, S^2Cl^4.

En effet, si c'était un simple mélange, on ne comprendrait pas pourquoi il ne serait pas possible de saturer le sous-chlorure de soufre de chlore au delà de la limite indiquée par les formules précédentes. Nous ferons remarquer aussi que la formation du chlorure de thionyle dans les réactions du chlorure de soufre rouge ne constitue pas un argument en faveur de l'existence du chlorure SCl^4 dans ce produit; on a vu en effet que le chlorure de thionyle se forme aussi avec le sous-chlorure. A la rigueur, toutes les réactions du chlorure de soufre rouge pourraient s'interpréter, en attribuant à ce corps la composition SCl^2 ou S^2Cl^4, et en admettant qu'il se dédouble facilement, d'un côté en chlore et en sous-chlorure par l'action de la chaleur, et de l'autre en sous-chlorure et en un chlorure plus élevé sous l'influence de divers composés organiques.

Sur le gaz hydrogène silicié, par M. WOEHLER (1).

En faisant passer le courant d'une pile de Bunsen de 8 éléments à travers une solution de sel marin, le pôle positif étant formé par une lame d'aluminium silicifère, MM. Buff et Wöhler ont vu se dégager à ce pôle un gaz spontanément inflammable, qu'ils ont reconnu être un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié.

M. Wöhler est parvenu à obtenir ce gaz remarquable en décomposant le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique. On prépare le siliciure de magnésium en projetant dans un creuset rouge un mélange intime de 40 grammes de chlorure de magnésium fondu, de 35 grammes de fluosilicate de soude et de chlorure de sodium fondu. Après avoir donné un coup de feu, on laisse refroidir et on casse le creuset. On obtient ainsi une masse fondue d'un gris noir, parsemée de paillettes et de globules gris de fer et doués de l'éclat métallique. Cette masse, qui renferme du siliciure de magnésium, sert à la préparation du gaz hydrogène silicié. Après l'avoir concassé, on l'introduit dans un appareil entièrement rempli d'eau et dans lequel on fait arriver de l'acide chlorhydrique. Le gaz qui se dégage est recueilli dans une cloche remplie d'eau bouillie. On peut le transvaser sur le mercure.

Ce gaz est un mélange d'hydrogène silicié avec un excès d'hydrogène libre. Chaque bulle s'enflamme à l'air avec une violente explosion et avec une flamme blanche. Il se produit dans cette combustion de l'acide silicique qui forme des fumées blanches qui vont s'arrondissant en cercles et tournoyant dans l'air comme on le remarque pour l'hy-

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVII, p. 112 [Nouv. sér., T. XXXI]. Juillet 1858.

drogène phosphoré. Lorsque la combustion est incomplète, il se dépose du silicium brun amorphe sur les parois du vase.

L'hydrogène silicié réduit le sulfate de cuivre en donnant un dépôt rouge de siliciure de cuivre. Exposé à l'air, ce siliciure se transforme en silicate cuivreux; l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement d'hydrogène et avec formation d'oxyde de silicium.

Le gaz hydrogène silicié, ajouté à du nitrate d'argent, en précipite un mélange de siliciure d'argent et d'argent métallique. Il réduit le chlorure de palladium en palladium métallique.

D'après une analyse du siliciure de magnésium qui avait été obtenu dans une préparation faite sur une grande échelle, sous forme de petits globules métalliques noirs, il paraîtrait que ce composé renferme :

Magnésium	52,9
Silicium	47,1
	100,0

Ces nombres correspondent exactement à la formule Mg^2Si. Il en résulte que l'hydrogène silicié, dégagé par l'acide chlorhydrique de ce siliciure, renfermerait SiH^2, c'est-à-dire qu'un volume de ce gaz serait formé de 1/2 volume de vapeur de silicium et de 2 volumes d'hydrogène.

Note sur la préparation du calcium, par **M. LIÈS-BODARD** (1).

On met dans un creuset en fer équivalents égaux de sodium et d'iodure de calcium, et on chauffe graduellemeut pendant une heure, de façon à atteindre le rouge vif sans le dépasser.

Quand le creuset est refroidi, on trouve le métal à la surface. Dans une opération, M. Liès a obtenu 3 grammes de calcium avec 4 grammes de sodium.

Le métal est terne, ce qui tient à ce qu'il est recouvert d'une couche mince d'une substance noirâtre que l'auteur croit être un sous-oxyde de calcium et qui se détache facilement; une surface fraîchement coupée offre une couleur jaune pâle, avec un reflet rougeâtre.

Le calcium exige la température du rouge pour brûler à l'air; une fois enflammé, il brûle avec un éclat incomparable et en projetant des étincelles. Il décompose l'eau à la température ordinaire.

Nous rappellerons ici que M. Matthiessen avait obtenu le calcium par l'électrolyse du chlorure de calcium fondu (2).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, T. XLVII, p. 23.
(2) *Annales de Chimie et de Physique* [3e sér., T. XLIV], p. 60.

Sur le sélénantimoniure de sodium, par **M. G. HOFACKER** (1).

On sait qu'il existe un sulfantimoniure de sodium, combinaison de sulfure d'antimoine et de sulfure de sodium connue sous le nom de *sel de Schlippe*, et dont la composition est représentée par la formule $3NaS + SbS^5 + 18HO$. M. Hofacker a réussi à obtenir un composé analogue au précédent et dans lequel le sélénium remplace le soufre. Il se présente sous la forme de cristaux orangés appartenant au système régulier et dont les faces prédominantes sont celles du tétraèdre. Chauffés à l'air, ils fondent dans leur eau de cristallisation, deviennent bruns et se réduisent en poudre en perdant du sélénium. Ils se dissolvent dans 250 d'eau à 12° et sont insolubles dans l'alcool. Leur composition est exprimée par la formule $3NaSe + SbSe^5 + 18HO$. Lorsqu'on les dissout dans l'eau bouillie et qu'on ajoute à la solution de l'acide chlorydrique chaud, il se précipite une poudre brune qui représente le pentaséléniure d'antimoine $SbSe^5$. Il se dégage en même temps de l'hydrogène sélénié.

La solution de sélénantimoniure de sodium donne des précipités dans diverses dissolutions métalliques. En la traitant par le nitrate d'argent, on obtient par double décomposition un sulfure double d'antimoine et d'argent $3AgSe + SbSe^5$.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur un nouveau mode de production, à l'état cristallisé, d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques, par **MM. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON** (2).

Chacun connaît l'ingénieuse méthode au moyen de laquelle Ebelmen a réalisé la production artificielle de quelques pierres précieuses naturelles; malheureusement son procédé est d'une application difficile et ne peut être employé que pour un nombre de corps assez restreint.

Les recherches importantes dont nous allons rendre compte ont eu pour objet la préparation d'un certain nombre d'oxydes métalliques, de spinelles et de silicates cristallisés. Le procédé employé par les auteurs est susceptible d'une très-grande généralité.

Ce procédé, qui exige de hautes températures, consiste dans la réac-

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVII, p. 6 [Nouv. sér., T. XXXI.] Juillet 1858.
(2) *Comptes rendus*, T. XLVI, p. 264. Avril 1858.

tion mutuelle des fluorures métalliques volatils sur des composés oxygénés fixes ou volatils; il peut être appliqué dans un grand nombre de cas, par la raison que les fluorures métalliques ne sont presque jamais doués d'une fixité absolue.

1° *Corindon.* — On le prépare aisément et en remarquables cristaux en introduisant du fluorure d'aluminium dans un creuset en charbon, au-dessus duquel on assujettit une petite coupelle de charbon remplie d'acide borique. Le tout est muni d'un bon couvercle, et chauffé au blanc pendant une heure environ. La vapeur de fluorure d'aluminium rencontre celle d'acide borique, et leur action mutuelle donne naissance à du fluorure de bore et à du corindon; on obtient ce minéral à l'état de cristaux très-larges, ayant souvent 1 centimètre de long, mais en général peu épais. Ces cristaux sont des rhomboèdres basés avec les faces du prisme hexagonal régulier; ils n'ont qu'un axe, sont négatifs, et présentent la dureté du corindon naturel et toutes ses propriétés physiques et chimiques.

2° Le *rubis* s'obtient de la même façon; on ajoute au fluorure d'aluminium un peu de fluorure de chrome, et l'on opère dans des creusets d'alumine, en ayant soin de placer l'acide borique dans une coupelle en platine. La teinte de ces rubis, qui est due au sesquioxyde de chrome, est exactement celle du rubis naturel.

3° Le *saphir* bleu se produit dans des circonstances semblables aux précédentes; la coloration est également obtenue avec l'oxyde de chrome; il y a seulement une différence dans les proportions de matière colorante et peut-être dans l'état d'oxydation du chrome; mais la quantité de matière colorante est si petite dans ces composés, que l'analyse ne peut rien indiquer de précis à cet égard.

4° *Corindon vert.* — Quand on augmente la dose d'oxyde de chrome, les cristaux sont d'un beau vert, semblable à celui que présente l'*ouvarowite* que M. Damour a analysée, et où il a rencontré 25 % d'oxyde de chrome.

5° *Fer oxydulé.* — La réaction du sesquifluorure de fer sur l'acide borique fournit de longues aiguilles composées d'un chapelet d'octaèdres réguliers de fer oxydulé; ce qui indique une réduction partielle du sesquioxyde fer par une température très-élevée.

6° *Zircone.* — La zircone produite par ce procédé est en cristaux réguliers groupés sous forme d'arborisations d'un très-bel effet; elle est insoluble dans les acides minéraux, même concentrés; elle est inattaquable par la potasse fondue; mais le bisulfate de potasse la dissout en laissant le sulfafe double insoluble caractéristique de la zircone.

7° *Cymophane.* — Nous recevons d'Amérique des échantillons de cette substance avec la macle en cœur et les stries convergentes qui la caractérisent; ceux que les auteurs obtiennent par l'action de l'acide borique sur les fluorures d'aluminium et de glucium ont avec ces cristaux la plus parfaite ressemblance.

8° *Gahnite.* — On enferme un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de zinc dans des vases en fer contenant l'acide borique placé dans une nacelle de platine. La gahnite se dépose en octaèdres réguliers très-brillants sur les diverses parties de l'appareil; on les obtient toujours fortement colorés, ce qui tient sans doute au fer du creuset.

9° *Staurotide* et silicates divers. — Si l'on remplace l'acide borique par la silice, on peut obtenir avec les fluorures volatils des silicates en cristaux, petits mais très-nets; c'est ainsi qu'on prépare la staurotide, qui se présente alors avec l'aspect et la composition de la staurotide naturelle; c'est un silicate basique dont la formule est $SiAl^2$. Cette substance s'obtient aussi avec facilité en chauffant de l'alumine dans un courant de fluorure de silicium gazeux. L'alumine se change en cristaux entrelacés qui ont la composition de la staurotide. Ces deux méthodes sont applicables aux silicates dont les bases donnent des fluorures volatils, tels que la glucine et l'oxyde de zinc.

Les auteurs, poursuivant leurs recherches dans cette direction, ont acquis la preuve que la décomposition du fluorure de sicilium par les oxydes ne laisse dans les silicates qu'une faible proportion de silice, de sorte qu'on ne peut obtenir par ce moyen que des silicates très-basiques. Ainsi ils avaient espéré produire l'émeraude en faisant réagir les fluorures d'aluminium et de glucium sur la silice; mais ils ont obtenu une matière cristallisée en lames hexagonales très-dures et qui renfermait des quantités de silice beaucoup trop faibles pour qu'on pût admettre cette conclusion.

Ces expériences viennent à l'appui de l'opinion émise par certains géologues que le fluor est intervenu dans la production des minéraux des filons.

10°. MM. Deville et Caron annoncent enfin qu'ils ont préparé le rutile par la décomposition d'un titanate fusible, et en particulier du titanate de protoxyde d'étain par la silice.

Sur la composition des minéraux tantalifères, par **M. H. ROSE** (1).

Plusieurs analyses des tantalites de Kimito et de Tammela, faites avec

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 85. Mai 1858.

des précautions particulières en vue de la séparation de l'étain, ont donné des résultats un peu différents de ceux indiqués par Berzelius. Ces résultats ne conduisent à aucune forme rationnelle; ils donnent à peu près cinq atomes d'acide pour deux de base. Il paraît probable que la véritable formule des tantalites est R + 2Ta. En effet, l'auteur a obtenu des tantalates de soude et de potasse à excès d'acide, d'une composition variable, mais analogue à celle des tantalites, en décomposant les sels neutres par l'eau ou par le carbonate d'ammoniaque.

Par l'action prolongée d'eau chargée d'acide carbonique, on peut de même enlever au tantalite de fer de Tammela une certaine quantité de protoxyde de fer, sans dissoudre d'acide tantalique.

L'examen des colombites du Groënland vient confirmer cette manière de voir. Celles d'Amérique et de Bodenmais renferment un excès d'acide; mais celles du Groënland, qui n'offrent aucune apparence de décomposition, et quelques échantillons choisis de Bodenmais, ont présenté exactement la composition des sels neutres artificiels.

Sur les phosphates de cuivre, par **M. BERGEMANN** (1).

L'analyse de la libéthénite de Hongrie et de la phosphorocalcite de Linz-sur-Rhin a donné des quantités notables d'acide arsénique. La présence de cet acide, qui n'avait pas encore été signalée dans ces phosphates, n'a d'ailleurs rien qui doive surprendre, puisque la libéthénite est isomorphe avec l'olivénite, et que la phosphorocalcite paraît l'être avec l'alphanèse.

Sur l'eau minérale amère de Kissingen, par **M. J. LIEBIG** (2).

En analysant l'eau de la source Schönborn, à Kissingen, M. Liebig a trouvé que cette eau offre exactement la composition de la célèbre eau minérale amère de Friederichshall. Cette identité de composition, dont on jugera par les nombres suivants, paraît indiquer que ces deux sources ont la même origine géologique. En voici la composition :

	Eau amère de Kissingen.	Eau amère de Friederichshall.
	gr.	gr.
Sulfate de soude	46,5	46, 51
Sulfate de magnésie	39,5	29,553
Chlorure de sodium	61,1	61,102
Chlorure de magnésium	30,2	30,252

L'eau amère de Kissingen renferme, comme celle de Friederichshall,

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 190. Mai 1858.

(2) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVII [Nouv. sér., T. XXXI.] Juillet 1858.

du chlorure d'ammonium (0gr,025), du bromure de magnésium, du sulfate de potasse (10gr,05), du chlorure de lithium (0gr,096,99), du carbonate et du sulfate de chaux, du carbonate de magnésie, et 5,9 pouces cubes d'acide carbonique. Les deux eaux sont parfaitement exemptes de fer.

L'efficacité bien reconnue des eaux amères de Friederichshall et la vogue dont elles jouissent dans toute l'Europe tient, d'après M. Liebig, à l'heureuse association des sulfates et des chlorures, association qui produit des effets déterminés, et qu'il serait impossible d'obtenir avec des eaux renfermant isolément soit les sulfates, soit les chlorures.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la constitution et les métamorphoses des combinaisons organiques et sur la nature chimique du carbone, par **M. A. KEKULÉ** (1).

Ce travail intéressant, dont nous donnons une analyse sommaire, se rattache à des publications antérieures de M. Kekulé. L'auteur, continuant un débat soulevé entre lui et M. Limpricht, présente d'abord quelques observations au sujet de la constitution des sulfacides organiques et de la loi de la basicité. Arrivant ensuite à l'objet principal de son travail, il développe ses idées concernant les métamorphoses chimiques, les combinaisons et les décompositions.

Dans l'état actuel de la science, il regarde comme possible de remonter aux éléments eux-mêmes, lorsqu'on veut se rendre compte des propriétés des combinaisons chimiques, et en particulier des combinaisons organiques. Rechercher et indiquer les groupes moléculaires faisant fonction de radicaux et ranger les combinaisons dans lesquelles on les a démêlés dans quelques types, ne doit plus être la tâche principale de la chimie contemporaine. Il est possible et nécessaire de rechercher la constitution des radicaux eux-mêmes, et de faire dériver de la nature des éléments non-seulement la nature des radicaux, mais encore celle de leurs combinaisons.

Gerhardt, généralisant un genre de décomposition connu depuis longtemps pour les sels, avait assimilé toutes les réactions à des doubles décompositions. Cette conception n'est pas assez générale; elle ne s'applique pas à toutes les métamorphoses.

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVI, p. 129. [Nouv. sér., T. XXX.] Mai 1858.

Les métamorphoses chimiques peuvent être rangées sous trois catégories, savoir :

1° *Addition directe, réunion de deux molécules en une seule.* — Ces réactions sont rares ; néanmoins on en connaît des exemples : ainsi, HCl s'ajoute à AzH^3, Cl^2 à PCl^3, Cl^2 à C^4H^4, etc.

2° *Réunion de plusieurs molécules qui entourent un radical polyatomique.* — Les réactions suivantes fournissent des exemples de ce genre de métamorphoses : formation de l'acide sulfurique hydraté SH^2O^4 avec l'acide anhydre SO^3 et l'eau H^2O, formation de l'acide de Nordhausen avec l'acide sulfurique anhydre et l'acide monohydraté, formation des hydrates d'acides bibasiques par l'action de l'eau sur les anhydrides, formation des acides amidés par l'action de l'eau sur les imides, formation des amides par l'action de AzH^3 sur les imides, etc. Ainsi lorsque la glycolide se tranforme en acide glycoliqne, on peut concevoir cette réaction de la manière suivante :

$$\underset{\text{Glycolide.}}{C^2H^2O,O} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Acide glycolique.}}{C^2H^2O\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}} \quad (1)$$

Dans beaucoup de décompositions on observe des réactions exactement inverses des précédentes.

3° Bien plus fréquemment, le nombre des molécules qui résultent d'une métamorphose est égal à celui des molécules qui réagissent l'une sur l'autre. Ces réactions sont désignées généralement sous le nom de *doubles décompositions*, ou échanges d'éléments.

En effet, les choses se passent ici comme si une substance échangeait une partie de ses éléments contre ceux d'une autre substance. Inutile de citer des exemples de ce mode si connu de métamorphoses chimiques ; en les regardant comme reposant sur des échanges d'éléments, on exprime de la manière la plus simple les relations qui existent entre les molécules avant et après la réaction. Cependant cette idée des doubles décompositions ne s'applique pas à un certain nombre de métamorphoses, indépendamment des réactions par addition énumérées plus haut.

L'idée la plus simple et la plus générale que l'on puisse se faire des métamorphoses chimiques peut être exprimée de la manière suivante :

Lorsque deux molécules réagissent l'une sur l'autre, elles s'attirent et se juxtaposent, en vertu de l'affinité chimique. Sollicités par des affi-

(1) C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

nités individuelles, les atomes appartenant primitivement à des molécules différentes se mettent maintenant en rapport plus intimes, et les groupes qui s'étaient juxtaposés dans un certain sens se divisent dans un autre après la réunion.

Avant.	Pendant.	Après.
a | b	a b	a b
a' | b'	a' b'	a' b'

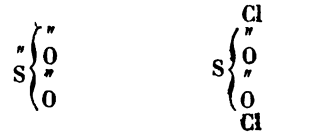
Dans la plupart des cas, la force qui produit la juxtaposition des molécules qui réagissent effectue aussi la séparation des nouvelles molécules résultant de la réaction. Il existe néanmoins des cas où les affinités individuelles des atomes déterminent la réunion des deux molécules, sans que la séparation s'effectue. Les combinaisons par addition dont il a été question plus haut résultent de pareilles juxtapositions précédant la décomposition, mais où la séparation ne s'est pas accomplie, la réaction étant pour ainsi dire restée incomplète. Les faits récemment découverts par M. Bäyer (1) montrent qu'il en est ainsi pour les corps appartenant au type AzH^3. Au chlorure de cacodyle s'ajoutent directement deux molécules de chlore; mais le corps formé qui appartient au type AzH^4Cl se dédouble avec la plus grande facilité sous l'influence d'une douce chaleur en chlorure de méthyle et en bichlorure d'arsémonométhyle.

$$AsMe^2Cl + Cl^2 = AsMe^2Cl^3 = AsMeCl^2 + MeCl.$$

Ici il y a d'abord juxtaposition pure et simple, et la séparation s'effectue ensuite sous l'influence de la chaleur.

Constitution des radicaux, et nature du carbone. — On a souvent fait remarquer que les radicaux étaient des résidus, des groupes d'atomes qui ne se séparent pas dans certaines réactions, mais qui se dissocient dans d'autres. — Un exemple va montrer comment les radicaux entrent en combinaison. Le radical de l'acide sulfurique SO^2 renferme 3 atomes dont chacun est diatomique, et représente par conséquent 2 unités de combinaison. Lorsque la juxtaposition s'opère, une unité de combinaison de l'un des atomes se met en rapport avec une unité de combinaison d'un autre atome. Des 6 unités 4 sont par conséquent employées à réunir les 3 atomes du groupe, les autres 2 restent disponibles pour ainsi dire; le groupe SO^2 se montre par conséquent diatomique; il se combine avec 2 atomes d'un élément monoatomique, avec 2 atomes de chlore, par exemple, pour former l'acide chlorosulfurique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIV, p. 99.



Radical sulfurique. Acide chlorosulfurique.

Lorsqu'on considère les combinaisons les plus simples du carbone, telles que le gaz des marais, le chlorure de méthyle, le chlorure de carbone, le chloroforme, l'acide carbonique, le gaz phosgène, le sulfure de carbone, l'acide prussique, etc., on reconnaît qu'un *atome* de carbone, c'est-à-dire la plus petite quantité de ce corps qui soit capable d'entrer en combinaison, se combine toujours avec 4 atomes d'un élément monoatomique ou 2 atomes d'un élément diatomique, et qu'en général la somme des unités chimiques des éléments combinés à un atome de carbone est égal à 4. Cela revient à dire que le carbone est tétratomique ou tétrabasique.

Pour des substances qui renferment plusieurs atomes de carbone, il faut admettre qu'une partie des atomes au moins est retenue dans la combinaison par l'affinité du carbone, et que les atomes de carbone eux-mêmes se juxtaposent et se fixent en échangeant une partie de leurs affinités.

Le cas le plus simple d'une pareille juxtaposition de deux atomes de carbone est celui où une unité de combinaison de l'un des atomes est liée à une unité de combinaison de l'autre. Des 8 unités de combinaison des 2 atomes de carbone, 2 sont employées par conséquent à souder les 2 atomes de carbone; il en reste 6 qui peuvent fixer d'autres éléments; en d'autres termes, un groupe de 2 atomes de carbone $= C^2$ sera hexatomique; il peut entrer en combinaison avec 6 atomes d'un élément monoatomique ou en général avec un nombre d'atomes tel, que la somme de leurs unités de combinaison soit égale à 6. Exemples: hydrure d'éthyle, chlorure d'éthyle, chlorure d'éthylène, sesquichlorure de carbone, acétonitrile, cyanogène, aldéhyde, glycolyde, etc.

Jusqu'ici on a admis que tous les atomes unis au carbone dans les combinaisons organiques y étaient fixés et liés par l'affinité de ce corps simple. Il est permis de supposer néanmoins que d'autres éléments polyatomiques, tels que l'oxygène ou l'azote, peuvent contribuer aussi à souder ensemble les éléments de ces combinaisons. Ainsi, des 2 unités de combinaison de l'oxygène, une seulement, ou des 3 unités de combinaison de l'azote, une seulement peut être fixée au carbone, de telle sorte que pour l'oxygène il en reste une, pour l'azote 2 capables d'être fixées par d'autres éléments.

Ces derniers éléments ne se trouvent par conséquent qu'en rapport indirect avec le carbone, circonstance qui est exprimée par les formules typiques :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$$

M. Kekulé termine son mémoire par quelques indications relatives à une classification des combinaisons organiques, classification fondée sur la basicité des radicaux.

Les développements qui précèdent suffisent pour montrer la manière dont M. Kekulé fait intervenir l'idée de la basicité des atomes (1) dans les conceptions relatives à la constitution des composés organiques. L'auteur ne rejette pas l'existence des radicaux composés, et il a raison. Cette idée, aussi ancienne que la chimie, puisqu'elle a été émise par Lavoisier lui-même, conduit en effet à une interprétation commode, rationnelle, parfaitement claire, d'un très-grand nombre de métamorphoses qui seraient inintelligibles sans elle. Ai-je besoin de rappeler combien elle a été féconde? Que serait la chimie organique sans elle? Maintenant, que l'on cherche à remonter aux éléments eux-mêmes pour expliquer la constitution et les propriétés des radicaux, et en général des combinaisons qui les contiennent, c'est fort bien. Les vues que M. Kekulé a développées à cet égard sont ingénieuses et méritent de fixer l'attention des chimistes.

Je ferai remarquer seulement que cette question de la constitution des radicaux peut être attaquée maintenant par l'expérience, qui doit rester notre seul guide dans les théories par lesquelles nous cherchons à représenter les phénomènes chimiques.

Sur la synthèse des hydrogènes carbonés, par **M. BERTHELOT** (2).

Le travail important que M. Berthelot a publié sur ce sujet se divise en quatre parties :

(1) Cette idée n'est pas nouvelle dans la science. M. Williamson, M. Odling (*Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. VII, p. 1), moi-même (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLIV, p. 306 et suiv.), l'avons exprimée nettement il y a déjà plusieurs années.

Je ne crois pas me tromper en admettant que mes derniers travaux sur la synthèse d'alcools polyatomiques ont donné à cette idée la confirmation expérimentale qui leur manquait. L'existence démontrée par moi de radicaux polyatomiques en chimie organique prête en effet un appui solide à l'idée d'*éléments* polyatomiques. Au reste, M. Kekulé reconnaît lui-même dans son Mémoire que mes travaux ont servi de point de départ aux vues qu'il a développées. A. W.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIII, p. 69. Mai 1858.

1° Transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène;

2° Transformation du sulfure de carbone en carbures d'hydrogène;

3° Transformation des chlorures de carbone en carbures d'hydrogène;

4° Formation de carbures d'hydrogène plus compliqués par l'action de la chaleur sur les acétates et les butyrates.

Transformation des composés oxygénés du carbone en carbures d'hydrogène. — Cette transformation a été réalisée en deux temps pour ainsi dire.

De l'oxyde de carbone produit par la calcination d'un mélange de limaille de fer et de carbonate de baryte a été mis en contact avec de la potasse solide sous la pression d'une atmosphère environ et à 100°. Au bout de trois semaines, l'absorption de l'oxyde de carbone a été complète, et du formiate de potasse a été produit.

L'acide formique ainsi obtenu a été combiné à la baryte, et le formiate de baryte a été soumis à la distillation sèche. Divers gaz prennent naissance dans cette opération. Après les avoir desséchés et privés d'acide carbonique, on les fait passer dans du brome; une partie est absorbée, le reste est recueilli sur la cuve à eau. Les gaz non absorbables par le brome renferment :

Gaz des marais	10,0
Oxyde de carbone	49,5
Hydrogène	40,0
Azote	0,5
	100,0

Les gaz qui se sont combinés au brome sont régénérés après purification des bromures. Pour cela, il suffit de chauffer ces bromures avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium. Le mélange gazeux ainsi obtenu présente la composition suivante :

Gaz oléfiant	76
Propylène	15
Hydrure d'éthyle	9

La méthode qui vient d'être décrite a été suivie par M. Berthelot dans tout le cours de ses recherches.

Voici quelques-unes des équations à l'aide desquelles l'auteur interprète la formation de ces gaz :

$$C^2HBaO^4 = BaO,CO^2 + CO + H.$$
$$4(C^2HBaO^4) = 4(BaO,CO^2) + C^2O^4 + C^2H^4.$$
$$8(C^2HBaO^4) = 8(BaO,CO^2) + 2(C^2O^4) + 2H^2 + C^4H^4.$$

C'est ainsi qu'en partant d'éléments purement minéraux, il est parvenu à former du gaz des marais, du gaz oléfiant et du gaz propylène.

Transformation du sulfure de carbone en carbures d'hydrogène. — Lorsqu'on fait passer, à travers un tube de verre vert, renfermant du cuivre et chauffé au rouge sombre, un courant de gaz sulfhydrique saturé de vapeur de sulfure de carbone, le cuivre décompose les deux combinaisons sulfurées, et le carbone et l'hydrogène naissants se combinent pour former divers hydrogènes carbonés. Les gaz formés dans cette réaction passent d'abord dans des flacons où ils se purifient, et où il se dépose un peu de naphtaline; puis ils traversent du brome, enfin ils sont recueillis sur la cuve à eau. L'expérience terminée, on trouve le brome transformé en une liqueur neutre, qui renferme du bromure d'éthylène et dont on peut séparer ce gaz au moyen du cuivre et de l'iodure de potassium. Quant aux gaz non absorbables par le brome, ils sont essentiellement formés par un mélange d'hydrogène et de gaz des marais.

Dans les expériences relatives à la formation du gaz des marais et du gaz oléfiant, à l'aide du sulfure de carbone, on peut remplacer l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène phosphoré, le cuivre par le fer. Lorsqu'on décompose par le fer un mélange de vapeur d'eau et de sulfure de carbone, et qu'on dirige, comme précédemment, les gaz formés à travers du brome, celui-ci ne se charge que d'une petite quantité de gaz carburé, et la proportion du gaz des marais est beaucoup moindre que dans les expériences précédentes. Au reste, dans toutes ces réactions il ne se forme qu'une quantité peu considérable de gaz oléfiant. Le gaz carburé qui prédomine est le gaz des marais C^2H^4, analogue dans sa composition au sulfure de carbone C^2S^4.

Voulant augmenter la proportion du gaz oléfiant, M. Berthelot a eu l'heureuse idée de réduire à la fois, par un métal, *deux composés carburés* et un gaz hydrogéné. Ayant fait arriver sur du fer chauffé au rouge sombre dans un cylindre de cuivre rouge un mélange de sulfure de carbone, d'oxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré, il a vu se former une quantité notable de gaz oléfiant qui a été absorbé par le brome, régénéré du bromure, transformé en acide sulfovinique, et finalement en alcool.

L'hydrogène ne réagit pas à la température rouge sur le sulfure de carbone. L'hydrogène arsénié paraît donner lieu, dans ces circonstances, à une petite quantité de gaz des marais, en même temps qu'il se forme de l'hydrogène sulfuré et du sulfure d'arsenic. L'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de carbone est sensiblement nulle; il en

est de même du gaz ammoniac. L'acide iodhydrique, chauffé au rouge avec le sulfure de carbone, donne lieu à un dépôt de charbon; de l'iode et du soufre sont mis en liberté, et il se forme probablement un peu d'acide sulfhydrique. En même temps on constate la formation de l'hydrogène et celle d'une certaine proportion de gaz hydrocarboné (gaz des marais et probablement gaz oléfiant).

Lorsqu'on abandonne à lui-même pendant plusieurs mois un mélange de brome, de sulfure de carbone et d'eau, on obtient un composé particulier, liquide, pesant, doué d'une odeur spéciale et très-persistante, et distillant entre 150° et 200°. Ce corps renferme du brome, du soufre, de l'oxygène et du carbone. M. Berthelot le désigne sous le nom de *sulfoxybromure de carbone*. Traité par la soude caustique, il produit du sulfate de soude, du bromure de sodium et un sel particulier cristallisant sous forme de tables rhomboïdales et renfermant du carbone, du brome, du soufre, du sodium et de l'oxygène. Il est difficile de former des quantités sensibles de carbures d'hydrogène à l'aide du sulfoxybromure de carbone.

Il s'est formé, au contraire, une petite quantité de gaz des marais, lorsqu'on a chauffé à 275° dans un tube scellé un mélange de sulfure de carbone, de zinc et d'eau.

Le gaz des marais a été tranformé par M. Berthelot en propylène C^6H^6. Un mélange de gaz des marais et d'oxyde de carbone, chauffé au rouge sombre, a donné une petite quantité de propylène. L'équation suivante rend compte de la formation de ce gaz : $2C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + 2HO$.

Transformation des chlorures de carbone en carbures d'hydrogène. — L'affinité du chlore pour l'hydrogène est tellement énergique qu'il suffit de présenter à une température rouge faible l'hydrogène aux chlorures de carbone pour qu'il y ait aussitôt production d'acide chlorhydrique, tandis qu'une partie du carbone se dépose et qu'une autre se combine directement avec l'hydrogène pour donner des carbures.

Les quatre chlorures de carbone, perchlorure C^2Cl^4, sesquichlorure C^4Cl^6, protochlorure C^4Cl^4 et chlorure de Julin C^4Cl^2 (ou plutôt $C^{20}Cl^{10}$; d'après les expériences de M. Berthelot), sont préparés au moyen du chlore et du sulfure de carbone, selon la méthode de M. Kolbe. Le chlorure de Julin, décomposé par l'hydrogène au rouge vif, donne une grande quantité d'une substance jouissant des mêmes propriétés que la naphtaline $C^{20}H^8$. Les chlorures C^2Cl^4 et C^4Cl^6 donnent une grande quantité de gaz oléfiant et une petite proportion de gaz des marais.

Ainsi, en partant d'éléments minéraux, l'auteur a réussi à obtenir

de la naphtaline, indépendamment du gaz des marais et du gaz oléfiant.

Dans la quatrième partie de son travail, M. Berthelot démontre la *formation de carbures d'hydrogène plus compliqués par l'action de la chaleur sur les acétates, les butyrates, l'acide oléique et le sucre.*

Distillation des acétates. — De l'acétate de soude sec et pur a été distillé, soit seul, soit avec du fer, soit avec de la chaux sodée. Les résultats sont très-sensiblement les mêmes dans l'un ou l'autre cas. Les gaz obtenus sont recueillis comme il a été dit déjà plusieurs fois. Il se forme du bromure de propylène bouillant à 145°, du bromure de butylène bouillant à 160°, et enfin du bromure d'amylène. Ces divers carbures ont été régénérés. Le gaz oléfiant se trouve en petite proportion dans le mélange gazeux. Le propylène y est en beaucoup plus grande quantité. Il a été régénéré de son bromure et transformé en acide sulfopropylique, et finalement en éther propylbenzoïque. A ce sujet, nous devons mentionner un autre fait observé par M. Berthelot. Si à de l'acide sulfurique on ajoute peu à peu de l'acétone, et qu'on chauffe ensuite légèrement le mélange, après avoir eu le soin d'enlever l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique sec, on observe une réaction très-vive. Toute la masse se boursoufle et se carbonise en dégageant un mélange d'acide sulfureux, d'acide carbonique probablement, et d'une petite quantité d'un gaz combustible. Ce gaz, insoluble dans l'eau, présente à l'analyse la même composition que le propylène : il est accompagné d'hydrure de propyle et d'un peu d'oxyde de carbone.

Le butylène a été régénéré aussi de son bromure obtenu dans la distillation de l'acétate, et étudié comme les précédents. Il en a été de même pour l'amylène.

Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique. — Synthèse de la benzine et de la naphtaline. — D'après des expériences antérieures de M. Berthelot, on sait que l'alcool et l'acide acétique fournissent au rouge de la benzine $C^{12}H^{6}$, de la naphtaline $C^{20}H^{8}$, de l'acide phénique $C^{12}H^{6}O^{2}$. Or, l'alcool peut être obtenu par synthèse, et peut être ensuite transformé en acide acétique. La synthèse totale de la benzine, de la naphtaline, etc., est donc possible.

On peut produire de l'acide phénique au moyen de l'alcool, en chauffant ce dernier dans des tubes scellés à une température voisine de celle du ramollissement du verre.

M. Berthelot explique la formation de la naphtaline et de la benzine en faisant remarquer que sous l'influence d'une température croissante le carbone et l'hydrogène se désunissent et tendent à former des corps

d'une plus grande stabilité, dans la composition desquels entre une quantité de plus en plus grande de carbone.

Distillation des butyrates. — Le butyrate de chaux ou de baryte pur est calciné soit seul, soit avec du fer métallique, soit avec de la chaux sodée. Les gaz dégagés passent dans deux flacons vides et refroidis, dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, dans du brome, dans de la soude, dans l'alcool absolu, puis enfin sont recueillis sur la cuve à eau. L'alcool absolu absorbe du gaz des marais et de l'hydrure d'éthyle; les gaz régénérés des bromures formés dans l'expérience sont le butylène C^8H^8, l'hydrure de butyle C^8H^{10} et l'hydrogène. On constate de plus l'existence de l'amylène dans ce mélange gazeux.

M. Berthelot a démontré en outre qu'il se forme du gaz oléfiant et du propylène lorsqu'on fait passer la vapeur d'acide butyrique sur du fer métallique chauffé au rouge. Enfin, en traitant par l'hydrogène naissant un dérivé bromé de l'acide butyrique, il a pu constater la formation d'une petite quantité d'hydrure de butyle, C^8H^{10}.

Distillation de l'acide oléique. — Comme le butyrate, l'oléate de chaux a été soumis à l'action de la chaleur avec addition d'un quart de son poids environ de chaux sodée; 3 kilogrammes d'acide oléique transformés en oléate ont donné environ 2 kilogrammes de composés liquides et 1,200 grammes de bromures d'hydrogènes carbonés contenant :

600 gr. de bromure de propylène,
100 gr. de bromure d'éthylène,
100 gr. de bromure de butylène,
50 gr. de bromure d'amylène, et
200 à 300 gr. de bromure non volatils sans décomposition et correspondant à des carbures d'un ordre plus élevé.

Distillation du sucre. — Le sucre distillé par de la chaux sodée donne aussi naissance à du gaz oléfiant, à du propylène et à du butylène.

En résumé, M. Berthelot a réalisé dans ses expériences la synthèse des hydrogènes carbonés suivants :

Gaz des marais.
Gaz oléfiant.
Propylène.
Butylène.
Amylène.
Benzine.
Naphtaline.

Recherches sur les acides amidés, par **M. A. CAHOURS** (1).

Dans ce beau travail, M. Cahours a établi d'une façon incontestable

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIII, p. 822. Juillet 1858.

qu'il existe une analogie étroite entre les acides benzamique, toluamique, cuminamique, etc., et le glycocolle, l'alanine, etc., et il a prouvé que le glycocolle lui-même n'est autre chose que l'acide acétamique.

L'examen des formules suivantes fait ressortir ces analogies :

SÉRIE FORMIQUE.

$C^4H^4O^4$ acide acétique	$C^4H^3(AzH^2)O^4$ glycocolle
$C^6H^6O^4$ acide propionique	$C^6H^5(AzH^2)O^4$ alanine
$C^{12}H^{12}O^4$ acide caproïque	$C^{12}H^{11}(AzH^2)O^4$ leucine

SÉRIE BENZOÏQUE.

$C^{14}H^6O^4$ acide benzoïque	$C^{14}H^5(AzH^2)O^4$ acide benzamique
$C^{16}H^8O^4$ acide toluique	$C^{16}H^7(AzH^2)O^4$ acide toluamique
$C^{20}H^{12}O^4$ acide cuminique	$C^{20}H^{11}(AzH^2)O^4$ acide cuminamique

L'auteur commence par étudier divers acides amidés. M. Gerland ayant obtenu des combinaisons entre l'acide benzamique et les acides azotique et sulfurique, M. Cahours s'est assuré que cet acide amidé forme également des composés avec les acides phosphorique, oxalique, chlorhydrique et bromhydrique. Le chlorhydrate benzamique $C^{14}H^7AzO^4,ClH$ forme de petits prismes déliés, incolores, peu solubles dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, mais assez solubles dans l'eau pure ainsi que dans l'alcool. Le bromhydrate $C^{14}H^7AzO^4,BrH$ possède des propriétés analogues à celles du chlorhydrate.

Il existe un chloroplatinate benzamique, $C^{14}H^7AzO^4,ClH,PtCl^2$ cristallisable en belles aiguilles d'un jaune d'or et qu'on obtient en versant un léger excès de bichlorure de platine sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide benzamique, et en chauffant légèrement après avoir ajouté un peu d'alcool. Par l'évaporation lente le sel double se dépose. M. Cahours s'est assuré que l'acide anthranilique, isomère de l'acide benzamique, donne avec les acides de beaux sels bien cristallisés, semblables aux précédents.

Il est allé plus loin, et après avoir préparé les benzamates d'éthyle et de méthyle, il a réalisé avec eux de véritables sels analogues aux précédents et dans lesquels ces éthers jouent le rôle de bases vis-à-vis des acides énergiques. Le benzamate éthylique $C^{14}\left\{\begin{matrix}H^6\\C^4H^5\end{matrix}\right\}AzO^4$ a été obtenu en réduisant par le sulfhydrate d'ammoniaque le nitrobenzoate d'éthyle. C'est un liquide rougeâtre à peine soluble dans l'eau et très-soluble

dans l'alcool et dans l'éther. La potasse bouillante le dédouble en acide benzamique et en alcool, l'ammoniaque en alcool et en phénylurée, comme le montre l'équation suivante :

$$C^{14}H^6(C^4H^5)AzO^4 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underset{\text{Phénylurée.}}{C^{14}H^6(AzH^2)AzO^2}$$

Le benzamate éthylique s'unit à l'acide chlorhydrique pour former une combinaison $C^{14}H^6(C^4H^5)AzO^4,HCl$ cristallisée en beaux prismes et capable de se combiner elle-même au chlorure de platine. L'azotate éthylbenzamique cristallise en prismes minces et fusibles. Le benzamate méthylique $C^{14}\left\{\begin{matrix}H^6\\C^2H^3\end{matrix}\right\}AzO^4$ préparé comme le benzamate éthylique se combine comme lui à l'acide chlorhydrique.

L'acide toluamique, l'acide cuminamique et l'acide anisamique se combinent aux acides comme les corps précédents, et le dernier a fourni des éthers qui se comportent de même.

L'*acide cuminamique* $C^{20}H^{13}AzO^4$ a été préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le nitrocuminate d'ammoniaque. A l'état de pureté il constitue des cristaux incolores ou à peine colorés, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Distillé sur la baryte anhydre ou sur des fragments de potasse, l'acide cuminamique se dédouble en acide carbonique et en cumidine : $C^{20}H^{13}AzO^4 + 2BaO = 2(CO^2,BaO) + C^{18}H^{13}Az$:

L'*acide anisamique* $C^{16}H^9AzO^6$ prend naissance par la réduction du nitranisate d'ammoniaque sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. Il forme de beaux prismes durs, de couleur ambrée, fusibles, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther ; il se dissout avec la plus grande facilité dans les liqueurs alcalines et dans les acides, avec lesquels il forme des combinaisons définies qui pour la plupart cristallisent très-bien. Distillé sur un excès de baryte ou de potasse caustique, il se dédouble en anisidine et en acide carbonique :

$$C^{16}H^9AzO^6 + 2BaO = 2(CO^2,BaO) + C^{14}H^9AzO^2.$$

Voici les combinaisons que M. Cahours a réalisées avec ces différents acides amidés :

Chlorhydrate d'acide toluamique	$C^{16}H^9AzO^4,HCl$, petites aiguilles nacrées.
Chloroplatinate d'acide toluamique	$C^{16}H^9AzO^4,HCl,PtCl^2$, aiguilles d'un rouge brun.
Chlorhydrate d'acide cuminamique	$C^{20}H^{13}AzO^4,HCl$, prismes minces et brillants.
Chloroplatinate d'acide cuminamique	$C^{20}H^{13}AzO^4,HCl,PtCl$, aiguilles rougeâtres.
Sulfate cuminamique	$C^{20}H^{13}AzO^4,SHO^4$, aiguilles soyeuses.

Cuminamate éthylique	$C^{24}H^{17}AzO^4$, huile pesante obtenue par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'éther nitrocuminique.
Chlorhydrate d'acide anisamique	$C^{16}H^9AzO^6,HCl$, aiguilles blanches et déliées.
Chloroplatinate d'acide anisamique	$C^{16}H^9AzO^6,HCl,PtCl^2$, aiguilles d'un jaune d'or, très-minces.
Sulfate d'acide anisamique	$C^{16}H^9AzO^6,SHO^4$, belles aiguilles soyeuses.
Azotate d'acide anisamique	$C^{16}H^9AzO^6,AzHO^6$, prismes réunis en faisceaux.
Anysamate éthylique	$C^{20}H^{13}AzO^6$, beaux prismes incolores.
Chlorhydrate éthylanisamique	$C^{20}H^{13}AzO^6,HCl$, beaux cristaux de couleur légèrement ambrée.
Chloroplatinate éthylanisamique	$C^{20}H^{13}AzO^6,HCl,PtCl^2$, prismes transparents, de couleur rouge brunâtre.
Anisamate méthylique	$C^{18}H^{11}AzO^6$, produit cristallin obtenu par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur une solution alcoolique de nitranidate méthylique.
Chloroplatinate méthylanisamique	$C^{18}H^{11}AzO^6,HCl,PtCl^2$.

Tous ces corps s'obtiennent avec facilité, soit par l'évaporation de leur solution alcoolique, soit par le refroidissement de leur solution aqueuse; car leur solubilité dans l'eau pure et dans l'eau acide, très-faible à la température ordinaire, est le plus souvent considérable à l'ébullition.

M. Cahours a aussi préparé l'acide oxycuminique $O^{20}H^{12}O^6$, qui présente à l'égard de l'acide cuminique les mêmes relations de composition que l'acide oxybenzoïque vis-à-vis de l'acide benzoïque.

De même que le glycocolle et l'alanine se changent en acides glycolique et lactique, de même les acides amidés dont il s'agit fournissent des acides oxybenzoïque et oxycuminique par une réaction tout à fait semblable.

$$\underset{\text{glycocolle}}{C^4H^5AzO^4} + AzO^3 = \underset{\text{acide glycolique}}{C^4H^4O^6} + HO + 2Az$$

$$\underset{\text{acide benzamique}}{C^{14}H^7AzO^4} + AzO^3 = \underset{\text{acide oxybenzoïque}}{C^{14}H^6O^6} + HO + 2Az$$

L'acide benzamique et ses congénères se dédoublent, comme le glycocolle et l'alanine, sous l'influence des alcalis caustiques, en fournissant des ammoniaques composées.

Toutes ces réactions établissent de grandes analogies entre ces deux séries de corps. Il restait à prouver que le glycocolle est de l'acide acétamique; c'est ce que M. Cahours a mis hors de doute en traitant l'acide monochloracétique par l'ammoniaque : il a obtenu dans cette réaction

du sel ammoniac et une substance cristallisable qui s'unit à la fois à l'oxyde d'argent et aux acides énergiques, et présente à l'analyse la composition du glycococolle pur.

Synthèse de l'acide propionique, par **M. J. A. WANKLYN** (1).

En traitant le zinkéthyle par différents métaux alcalins, M. Wanklyn a obtenu des combinaisons de ces métaux avec l'éthyle. Ainsi, il a obtenu l'éthylsodium par l'action du sodium sur le zinkéthyle. Il se forme dans cette circonstance une substance cristalline qui renferme de l'éthylsodium et du zinkéthyle.

L'éthylsodium décompose l'acide carbonique avec production de chaleur. Le résultat de cette remarquable réaction est du propionate de potasse.

$$C^2O^4 + NaC^4H^5 = \left.\begin{matrix} C^2O^2C^4H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2$$

L'auteur fait remarquer que cette synthèse de l'acide propionique avec les éléments de l'acide carbonique et ceux de l'éthyle est en quelque sorte la contre-partie de la décomposition de cet acide, et, en général, des acides gras,

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2C^nH^{n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

sous l'influence du courant électrique, et qu'elle fournit ainsi un argument de plus en faveur de l'opinion que M. Kolbe, qui a si bien étudié ces décompositions, a émise sur la constitution de ces acides, constitution représentée par la formule générale que nous venons de rappeler.

Combinaison d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre,
par **M. GEUTHER** (2).

En chauffant dans un tube à 180° un mélange d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre, dans le rapport de 1 équivalent du premier pour 2 équivalents du second, M. Geuther a obtenu une combinaison dont la composition est représentée par la formule $C^{12}H^{10}O^8$. C'est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, bouillant à 168°,8, et qui brunit en se décomposant sous l'influence des alcalis. Il est isomérique avec le glycol diacétique de M. Wurtz. M. Geuther suppose que ce corps représente l'éther acétique d'un glycol isomérique avec le glycol ordinaire. Il en représente la composition par la formule :

$$C^2H^4,C^2O^2\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^3 \\ C^4H^3O^3 \end{matrix}\right.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIII, p. 42. Mai 1858.

(2) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, T. CVII, p. 249. [Nouv. sér., T. XXX.] Mai 1858.

tandis qu'il envisage le glycol diacétique comme formé de :

$$C^4H^2,H^2O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^3\\C^4H^3O^3\end{matrix}\right.$$

Le fait de la combinaison directe de l'aldéhyde avec un acide anhydre est très-intéressant; mais il paraît difficile d'accepter, *sans autres preuves*, l'interprétation que l'auteur en donne, et surtout les formules arbitraires par lesquelles il cherche à exprimer l'isomérie remarquable qui existe entre ce corps et le glycol diacétique. Au reste, nous ferons remarquer que cette isomérie se retrouve dans les chlorures eux-mêmes, qui correspondent à ces diacétates. Le chlorure d'éthylène est l'isomère du chlorure d'éthylidène obtenu par l'action du chlorure de phosphore sur l'aldéhyde.

Mémoire sur l'iodure de méthylène, par **M. A. BOUTLEROW** (1).

Lorsqu'on ajoute de l'iode à de l'éthylène de soude, une vive réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur se manifeste; on obtient un magma épais contenant de l'iodoforme qui fournit à la distillation une quantité assez notable d'un corps oléagineux. On peut obtenir directement cette substance en traitant l'iodoforme par une solution alcoolique d'éthylate de soude. Le corps obtenu par l'un ou l'autre de ces deux procédés bout vers 181°, en se décomposant partiellement; après avoir été rectifié avec de l'eau, séché sur du chlorure de calcium, il se présente sous la forme d'une huile jaunâtre, réfractant fortement la lumière et mouillant à peine le verre. C'est le plus dense des liquides organiques connus (densité = 3,342). La lessive de potasse, l'acide nitrique, ne lui font subir aucune altération.

L'analyse conduit à la formule $C^2H^2I^2$; c'est donc l'iodure de méthylène homologue avec l'iodure d'éthylène de Faraday $C^4H^4I^2$.

L'auteur a été tout naturellement amené à étudier l'action de cette substance sur l'acétate d'argent; comme les travaux de M. Wurtz sur les glycols le faisaient prévoir, il s'est opéré aussitôt une double décomposition, accompagnée d'un abondant dépôt d'iodure d'argent. Le résidu a été épuisé par l'éther, et le liquide a été distillé : à 170° il a passé une huile incolore, assez dense, tombant d'abord au fond de l'eau, où elle se dissout bientôt, et dont la composition est représentée par la formule $C^{10}H^8O^8$, qu'on doit écrire :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \text{biacétate de méthylène}$$

en raison de son mode de décomposition par les alcalis.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXIII, p. 313.

Cependant M. Bouttlerow n'est pas encore parvenu à isoler le glycol correspondant, ce qui tient à ce que non-seulement il se forme de l'acétate, mais encore du formiate alcalin, quand on fait agir sur cet éther une lessive de potasse ou de soude.

Sur quelques produits de la distillation du boghead, par M. GREVILLE WILLIAMS (1).

Pour épurer les hydrocarbures provenant du boghead employé dans ses expériences (minerai de Torbane-Hill), M. Greville Williams les soumet à plusieurs rectifications successives, et, prenant enfin après la quatorzième le produit distillé entre 71 et 77°, le traite par un excès de brome, agite ensuite avec du mercure pour enlever cet excès, et soumet à la distillation l'huile rouge insoluble qu'il obtient par ce traitement. Il passe d'abord des hydrocarbures légers que le brome n'a pas attaqués, et dont le plus important est la benzine. La séparation est facile, car le point d'ébullition des produits bromés est beaucoup plus élevé. Quand le thermomètre atteint 150°, il se dégage de grandes quantités d'acide bromhydrique, et le produit distillé prend une belle couleur bleue. Le résidu de la cornue, traité par une solution alcoolique de potasse, laisse cristalliser de grandes quantités de bromure de potassium; l'eau en précipite une huile bromée dont le point d'ébullition n'est pas fixe et varie entre 80 et 150°. En fractionnant cette huile à la distillation et la soumettant à l'analyse, l'auteur a reconnu qu'elle était formée par le produit $C^{12}H^{11}Br$, qui s'oxydait peu à peu, pour devenir finalement $C^{12}H^{11}BrO$. Cette huile représente donc le protobromure de caproëne ou hexylène (ou plutôt le caproëne bromé) pur ou oxydé (?).

Traité par le sodium, ce produit bromé a donné un carbure auquel sa densité de vapeur a assigné la formule $C^{12}H^{12}$, et dont le point d'ébullition est 71°. C'est le caproëne ou hexylène trouvé par M. Fremy dans les produits de distillation des acides hydroléique et métoléique. Cependant M. Fremy a assigné à ce dernier 55° comme point d'ébullition.

En traitant de même par le brome et le sodium la portion de l'huile de boghead distillant entre 82 et 88°, M. Greville Williams a obtenu le carbure $C^{14}H^{14}$, heptylène ou œnanthylène, bouillant à 99°.

(1) *Chemical Gazette*, n° 379, p. 385.

Note sur un acide obtenu par l'oxydation de l'acide malique, par M. DESSAIGNES (1).

M. Dessaignes, qui a fait connaître précédemment un acide dérivé par oxydation de l'acide tartrique, et auquel il a donné le nom d'acide tartronique, annonce l'existence d'un autre acide qui dérive de l'acide malique, comme l'acide tartronique dérive de l'acide tartrique.

On a en effet :

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^8H^6O^{12}} = \underset{\text{Acide tartronique.}}{C^6H^4O^6} + C^2H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^6O^{10}} = \underset{\text{Acide malonique.}}{C^6H^4O^8} + C^2H^2O^2.$$

On obtient l'acide malonique par l'action du bichromate de potasse sur l'acide malique libre ; il possède la composition de l'acide nicotique de M. Barral, et serait le terme de la série oxalique qui manque entre l'acide oxalique et l'acide succinique.

Il cristallise en rhomboèdres très-solubles dans l'eau et dans l'alcool ; il est fortement acide et fond à 140°. A 150° il bouillonne et dégage de l'acide carbonique. Il distille sans laisser de résidu, et le produit condensé est un mélange d'acide acétique et d'acide malonique inaltéré.

Ses analogies avec l'acide oxalique ne sont pas douteuses ; car il se décompose par la distillation sèche en acide carbonique et en acide acétique, comme l'acide oxalique se dédouble en acide carbonique et en acide formique.

$$\underset{\text{Acide malonique.}}{C^6H^4O^8} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + C^2O^4.$$

D'un autre côté il ne montre pas, avec l'acide succinique, cette gradation de fonctions chimiques qui signale la vraie homologie.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, le nouvel acide se décompose en se colorant. Sa solution étendue forme avec l'acétate de plomb un précipité pulvérulent, avec le nitrate mercureux un précipité qui noircit si l'on chauffe : elle réduit aussi le chlorure d'or à l'ébullition. Sa solution concentrée précipite les acétates de chaux et de baryte et le nitrate d'argent. Le sel neutre d'argent $C^4H^2Ag^2O^8$ forme une poudre cristalline (2), le sel de baryte des houppes aqueuses, le sel de chaux de petites aiguilles transparentes.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 76. Juillet 1858.

(2) Ce sel devrait donner, par l'action de la chaleur, de l'argent, de la vapeur d'eau et de l'oxyde de carbone pur. A. W.

Note sur l'action des agents oxydants sur les sulfocyanures,
par **M. HADOW** (1).

Les expériences de M. Hadow ont eu pour point de départ l'action du permanganate de potasse sur une solution de sulfocyanure de potassium. Il a reconnu que si la liqueur était acide, le soufre contenu dans ce sel se trouvait seul oxydé sans que l'acide cyanhydrique fût attaqué en aucune façon; l'acide cyanhydrique n'est pas non plus attaqué par le permanganate de potasse. Ces faits, nous devons le faire observer, avaient été déjà signalés par M. Péan de Saint-Gilles (2), qui avait annoncé que dans une liqueur acide les cyanures n'étaient pas attaqués, et les sulfocyanures étaient transformés en cyanures, tandis que dans des liqueurs alcalines l'oxydation de tout le composé se trouvait complète.

En poursuivant ces expériences, M. Hadow a reconnu que les corps oxydants agissaient presque tous comme le permanganate de potasse. Ainsi du bioxyde de manganèse, du bichromate de potasse, ajoutés à une solution acide de sulfocyanure, déterminent l'oxydation du soufre sans attaquer l'acide cyanhydrique. L'oxyde puce de plomb, l'acide nitrique, agissent de la même manière. Pendant l'action de l'acide nitrique sur le sulfocyanure il se manifeste une réaction qui se traduit par une coloration rouge intense de la liqueur. Après plusieurs essais, M. Hadow pense que cette coloration n'est pas due à l'action de l'acide nitrique ou de l'acide hyponitreux, mais à celle de l'acide nitreux (AzO^3) sur le sulfocyanure; il n'a pu toutefois établir la nature exacte de cette réaction.

Recherches sur la strychnine et la quinine,
par **M. SCHUTZENBERGER** (3).

L'azotite de potasse dissous réagit vivement sur le sulfate de strychnine à la température de l'ébullition, en produisant un dégagement de gaz azote.

La liqueur est précipitée par l'ammoniaque; le dépôt, dissous dans l'alcool, fournit deux sortes de cristaux : les premiers, d'un beau jaune orangé, constituent une nouvelle base que l'auteur nomme *oxystrychnine;* les seconds, dont la couleur est rouge, renferment un deuxième alcaloïde qu'il nomme la *bioxystrychnine.*

Il représente la composition de l'oxystrychnine par la formule

(1) *Quaterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, n° 42, p. 174. Juillet 1858.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, n° 13, p. 627 (29 mars 1858).
(3) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 79. Juillet 1858.

$C^{42}H^{28}Az^2O^{12}$, et celle de la bioxystrychnine par la formule $C^{42}H^{28}Az^2O^{14}$.

Le sulfate de quinine, bouilli avec une solution d'azotite de potasse, dégage aussi de l'azote; l'ammoniaque, ajoutée à la quinine, fournit un précipité qui, redissous dans l'alcool, laisse une résine; l'action de l'eau transforme ce corps résineux en petits grains cristallisés fondant à 100°.

Cette substance, nommée *oxyquinine*, est une base dont la formule est $C^{40}H^{24}Az^2O^6$, celle de la quinine étant $C^{40}H^{24}Az^2O^4$.

Cet alcaloïde a la même capacité de saturation que la quinine; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et beaucoup moins amer que la quinine.

L'igasurine fournit des produits d'oyxdation analogues aux précédents.

Note sur la phtalamine, nouvel alcali dérivé de la naphtaline, par **MM. SCHUTZENBERGER et WILLM** (1).

Quand on traite par l'acide sulfurique la naphtylamine brute obtenue avec la nitronaphtaline et l'acétate ferreux, on obtient non pas un sulfate unique, mais deux sels différents par leur solubilité dans l'eau.

Le moins soluble est du sulfate de naphtylamine $C^{20}H^9Az,SO^3HO+2Aq$.

Le sulfate le plus soluble contient un nouvel alcaloïde et a pour formule $C^{16}H^9AzO^4,SO^3HO+2Aq$.

La base de ce dernier sel est précipitée par l'ammoniaque sous forme de gouttes oléagineuses un peu plus denses que l'eau; elle a la saveur de la naphtilamine; ses sels ne rougissent pas à l'air; elle fournit une base éthylée, altérable à l'air, d'une saveur brûlante et volatile à 300°.

Les auteurs proposent de la nommer *phtalamine*.

Sur quelques composés d'iodure et de bromure de mercure avec les alcaloïdes, par **M. Thomas GROVES** (2).

Les composés dont il s'agit sont pour la plupart cristallisés; leur composition correspond aux formules (Hg^2I^3,Alk), (Hg^2Br^5,Alk), Alk pouvant représenter la morphine, la codéine, la narcotine, la strychnine, la brucine, la quinine, la cinchonine, la vératrine, l'aconitine. On les prépare d'une manière générale, en ajoutant une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium à une solution du chlorhydrate de l'alcaloïde; il se forme un précipité blanc qu'on lave et qu'on redissout soit dans l'eau chaude, soit dans l'alcool.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 82.

(2) *Quaterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, n° 42, p. 97. Juillet 1858.

Ces sels présentent la propriété d'être presque complétement insolubles dans l'eau froide (l'auteur pense qu'on pourrait tirer parti de ce fait dans la recherche des alcaloïdes); ils sont plus solubles dans l'eau chaude et très-solubles dans l'alcool bouillant, d'où ils se déposent sous forme de cristaux bien définis : tel est le cas surtout des composés de quinine, de cinchonine, de strychnine et de morphine, les seuls dont M. Groves ait donné les analyses.

Sur les caractères généraux des iodo-sulfates des alcaloïdes cinchoniques, par **M. HERAPATH** (1).

Sous le nom d'iodo-sulfates des alcaloïdes cinchoniques, l'auteur a récemment fait connaître des sels provenant de l'action de l'iode sur les sulfates de ces alcaloïdes, et qui jouissent de propriétés optiques remarquables.

Tous ces sels renferment de l'acide sulfurique, de l'iode et une base organique plus ou moins modifiée dans ces caractères. Ils sont très-solubles dans l'alcool et cristallisent par le refroidissement.

Le sel de quinine est caractérisé par la couleur d'un vert cantharide à la lumière réfléchie et par l'énergie de son pouvoir absorbant pour la lumière ; celle qu'il transmet est polarisée dans un plan principal, et quand on l'analyse au moyen d'un prisme de Nicol, d'une tourmaline ou de deux plaques semblables superposées, il paraît à peu près incolore ou légèrement verdâtre, lorsque les axes sont parallèles, tandis que lorsque ceux-ci sont perpendiculaires, elle présente son maximum de polarisation ou d'absorption marqué par une lumière rouge. Le sel est caractérisé au point de vue cristallographique par sa dérivation d'un prisme rhomboïdal droit dont les angles obtus sont de 115° et les angles aigus de 65° avec des troncatures parallèles et perpendiculaires au grand axe, de manière à former deux sortes de prismes α et β, dans l'un desquels (α) le maximum d'absorption a lieu quand le plan de la hauteur est perpendiculaire au plan du rayon polarisé, tandis que dans l'autre (β) le phénomène a lieu quand ces plans sont parallèles.

Le sel de quinidine se reconnaît à sa cristallisation en longs prismes quadrilatères, de couleur rouge, réfléchissant une teinte pourpre à la surface avec un très-léger pouvoir polarisant qui se traduit par une teinte brunâtre foncée.

Le sel optique de cinchonidine possède un pouvoir polarisant égal à celui du sel de quinine; il dérive aussi d'un prisme rhomboïdal droit

(1) *Quaterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 180. Juillet 1858.

dont les angles sont de 137° et 43°. Il présente le maximum d'absorption lorsque le grand axe du prisme primitif est dans un plan parallèle à celui du rayon polarisé, c'es-à-dire vertical si on examine au moyen de la lumière polarisée par réflexion. Quand ce sel est en lames très-minces, la teinte transmise est bleu violet ou indigo, mais des lames plus épaisses absorbent toute la lumière. Si les plaques polarisantes sont parallèles, la teinte transmise est seulement d'un vert olive léger, ou d'un vert jaunâtre si l'on emploie des plaques plus épaisses. La teinte par réflexion est celle de l'or ou du laiton. Les troncatures sont les mêmes que pour le sel de quinine.

Les résultats n'ont pas été les mêmes avec la cinchonidine préparée par la méthode de M. Wittstein et avec celle préparée par la méthode de M. Pasteur.

Le sel de cinchonine cristallise en longues aiguilles, d'une couleur rouge pourpre foncé par transmission et bleu violet par réflexion, comme l'iode. Des plaques minces transmettent une lumière jaune citron; la lumière transmise est polarisée dans un plan principal, et la couleur en est terre de Sienne ou brun bistre, suivant l'épaisseur.

Au point de vue chimique, ces sels sont plus ou moins solubles dans l'alcool; l'eau les précipite de cette solution; ils se dissolvent à peine dans l'eau, l'éther, l'essence de térébenthine ou le chloroforme.

Les acides acétique, sulfurique et chlorhydrique étendus ont peu d'action sur eux; concentrés, ils les décomposent. L'acide nitrique les attaque vivement en mettant de l'iode en liberté; les alcalis les décomposent aussi; l'hydrogène sulfuré, les sulfures, les sulfites, l'eau de chlore, les décolorent immédiatement en formant de l'acide iodhydrique.

Dans des solutions alcooliques étendues, l'amidon révèle la présence de l'iode; le nitrate d'argent y donne un précipité jaune d'iodure renfermant de la matière organique.

La méthode générale pour préparer ces sels consiste à dissoudre dans un mélange d'alcool et d'acide acétique ou sulfurique étendu le bisulfate de l'alcaloïde, à ajouter à la liqueur chaude une solution alcoolique et chaude d'iode; les cristaux se forment par le refroidissement; on les recueille sur un filtre, on les lave à l'alcool et à l'eau, et finalement on les sèche à 93° centigrades.

L'analyse a conduit M. Herapath à attribuer à ces iodo-sulfates des formules compliquées; il ne croit pas qu'on doive considérer ces produits comme le résultat d'une substitution de l'iode à l'hydrogène; il admet qu'une certaine quantité de carbone, d'hydrogène, d'oxygène,

vient se fixer sur la base, et que l'iode et l'acide sulfurique se combinent à ce nouveau corps. Les produits accessoires n'ayant pas été étudiés jusqu'ici par M. Herapath, il n'a pu expliquer l'origine de cette addition d'éléments, et il est probable qu'une étude plus approfondie du phénomène le conduise à modifier ses formules, qui sont inadmissibles.

L'iodo-sulfate de quinine est représenté par :

$$(C^{57}H^{33}Az^2O^5 + I^2)2SO^3HO + 5HO = \left.\begin{matrix} C^{38}H^{22}Az^2O^4 \\ C^{19}H^{11}I^2O \end{matrix}\right\}2SO^3HO + 5HO.$$

Ainsi, dans la réaction, le groupe $C^{19}H^{11}O$ serait venu se fixer sur un équivalent de quinine, en provenant de la décomposition d'un second équivalent, tandis que le reste $C^{19}H^{11}AzO^3$ resterait en dissolution sous un autre état de combinaison.

Le sel de quinidine se présente avec la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{35}H^{19}Az^2O^4 \\ I^2 \end{matrix}\right\}SO^3HO + 5HO.$$

La cinchonidine forme trois sels :

$$\alpha \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^{57}H^{33}Az^2O^5 \\ I^3 \end{matrix}\right\}2SO^3HO + 5HO$$

$$\beta \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^{57}H^{33}Az^2O^5 \\ I^3 \end{matrix}\right\}2SO^3HO + 9HO$$

$$\gamma \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^{57}H^{33}Az^2O^5 \\ I^3 \end{matrix}\right\}2SO^3HO + 3HO$$

Enfin, la cinchonine forme un iodo-sulfate de la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{35}H^{33}N^2O^5 \\ I^3 \end{matrix}\right\}SO^3 + 7HO.$$

Sur le tannin de la noix de galle, par **M. ROCHLEDER** (1).

Les chimistes admettent généralement, depuis les expériences de M. Strecker, que le tannin est une glycoside pouvant se dédoubler sous l'influence des acides étendus en acide gallique et en glycose.

M. Knop a publié quelques expériences dans lesquelles il a réussi à transformer le tannin presque entièrement en acide tannique avec une perte de 5 à 6 % seulement.

Ce résultat a paru en désaccord avec l'opinion émise par M. Strecker et a conduit M. Rochleder à soumettre à une nouvelle épreuve expérimentale la question de la constitution de l'acide tannique. Le fait de la formation du glycose par le dédoublement de l'acide tannique sous

(1) *Journal für praktisches Chemie*, T. LXXIV, p. 28.

l'influence de l'acide chlorhydrique, et en dehors du contact de l'air, a été trouvé exact. M. Rochleder est même parvenu à obtenir ce glycose à l'état cristallisé. Mais il a reconnu en outre qu'un produit constant de ce dédoublement était de l'acide ellagique. Dans une expérience on a constaté que 100 parties de tannin donnaient 5,58 p. d'acide ellagique et 9,49 p. de glycose. Cependant ce rapport entre l'acide ellagique et le sucre produits est loin d'être constant. L'acide gallique ne donne pas de sucre lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique dans une atmosphère d'acide carbonique, ou avec de la baryte dans une atmosphère d'hydrogène.

M. Rochleder conclut de ses expériences que le tannin est un mélange d'au moins deux substances : l'une d'elles donne de l'acide ellagique lorsqu'on traite le tannin par l'acide chlorhydrique, et l'autre donne de l'acide gallique. Quant au sucre, il est peut-être le produit de la transformation d'une troisième substance mélangée aux deux précédentes. Dans tous les cas, M. Rochleder se range de l'avis de M. Knop, qui admet que le tannin n'est pas une glycoside, la quantité de glycose qu'il peut former étant trop peu considérable pour servir de point d'appui à cette hypothèse.

Quant à présent, les conclusions de M. Rochleder nous paraissent dépasser les faits observés. Ces faits tendent à démontrer que l'équivalent de l'acide tannique doit être modifié, ainsi que les équations par lesquelles M. Strecker avait cherché à expliquer la formation de l'acide gallique. Ils ne démontrent nullement que le tannin contient 3 substances, dont l'une donne de l'acide gallique, l'autre de l'acide ellagique, et la troisième du sucre. Tous ces corps pourraient se former dans la même réaction par le dédoublement d'une substance complexe et à équivalent très-élevé. En un mot, le tannin pourrait renfermer les éléments de l'acide gallique, ceux de l'acide ellagique, ceux du glycose, moins une certaine quantité d'eau. Il serait bon aussi de rechercher si l'acide ellagique ne donnerait pas du glycose sous l'influence prolongée des acides étendus.

Sur le mélézitose, nouvelle espèce de sucre, par M. BERTHELOT (1).

M. Berthelot vient de découvrir dans la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze, un nouveau sucre analogue au sucre de canne ; il l'obtient en traitant la manne par l'alcool bouillant

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 224. Août 1858.

et en évaporant à consistance d'extrait. Au bout de quelques semaines, le sucre dépose de l'eau-mère sirupeuse.

Le mélézitose cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, semblables à ceux du sucre de canne; son goût est sucré, analogue à celui du glycose, et par conséquent plus faible que celui du sucre de canne; il est très-soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool ordinaire bouillant. A 110° sa composition est celle du sucre de canne et correspond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. Au-dessous de 140° il fond en un liquide transparent, sans éprouver d'altération sensible. Ses réactions sont semblables à celles du sucre de canne. Il ne réduit pas sensiblement le tartrate cupropotassique et n'est pas détruit à 100° par les alcalis. L'acide sulfurique dilué le métamorphose à 100° en un sucre analogue ou identique au glycose; l'acide azotique le change en acide oxalique sans acide mucique.

Son pouvoir rotatoire à 20°, déduit d'une solution au 5e, est égal à + 90°,3; il est donc supérieur de 1/4 à celui du sucre de canne; il diminue plus lentement que celui du sucre de canne sous l'influence des acides, et ne change pas de signe comme lui.

Le mélézitose diffère à cet égard du tréhalose, dont le pouvoir rotatoire est de + 208°; sa déviation se rapproche de celle du mélitose, mais le mélitose se distingue facilement du mélézitose, car il fermente aisément; de plus, il fournit de l'acide mucique.

Le mélézitose traité par la levûre ne fermente que d'une manière lente et incomplète, parfois même tout à fait nulle.

En résumé, tous ces sucres ont des propriétés générales communes qui les rapprochent du sucre de canne, et font de ce corps le type d'une classe de composés dans lesquels il faut ranger le mycose de M. Mitcherlich et les sucres précédents.

Il en est de même du glycose; en effet, ce mot, appliqué d'abord exclusivement au sucre de raisin, désigne aujourd'hui une série de principes sucrés distincts, dont les principaux sont le glucose de raisin, le glycose de malt, le glycose de fruits, le glycose de ligneux, le glycose lactique et peut-être le glycose de gomme.

Présence de la glycérine parmi les produits de la fermentation alcoolique, par M. PASTEUR (1).

D'après M. Pasteur, on rencontre de la glycérine par les produits de la fermentation alcoolique; le liquide renferme environ 3 % du poids

(1) *Comptes rendus*, T. XLI, p. 85.

du glycose qui a fermenté. Tous les liquides fermentés, et notamment le vin, renferment une petite quantité de glycérine.

Nouvelles recherches sur la fermentation alcoolique,
par **M. PASTEUR** (1).

Contrairement à l'opinion généralement admise, M. Pasteur affirme qu'il ne se forme pas la plus petite quantité d'acide lactique dans la fermentation alcoolique. D'après lui, la réaction acide que la liqueur prend toujours dans cette fermentation est due à la présence de l'acide succinique.

Sur la théorie des phénomènes de fermentation et de putréfaction,
par **M. MORITZ TRAUBE** (2).

La théorie de la fermentation est un des points les plus controversés et les plus difficiles de la chimie organique. Attribués par Schwann, et plus récemment par M. Pasteur, au développement d'une végétation microscopique, et rangés ainsi au nombre des actions où la vie joue un rôle mystérieux, les phénomènes de fermentation peuvent, d'après Liebig, s'expliquer par les lois ordinaires de la chimie. Ils consistent simplement en un ébranlement moléculaire qui se transmet des ferments aux corps fermentescibles par une communication de mouvement.

M. Moritz Traube, dans un extrait qu'il donne d'un ouvrage en voie d'impression, combat également ces deux opinions.

De la théorie de Liebig, il résulterait qu'un corps quelconque susceptible de s'oxyder lentement devrait provoquer l'oxydation des corps fermentescibles en contact avec lui. Cependant ni l'acide pyrogallique ni le sulfure de potassium ne parviennent en s'oxydant à entraîner la fermentation d'une solution de sucre de raisin (3). De plus, il semblerait que le mouvement, une fois établi, devrait continuer de proche en proche : il faut, au contraire, que le ferment soit en contact avec le corps passif, et son action ne s'étend pas au delà de sa sphère d'activité chimique.

Voici la théorie que l'auteur propose de substituer à celles actuellement admises :

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 224. Août 1858.

(2) *Poggendorff's Annalen*, T. CIII, p. 331.

(3) L'argument ne me paraît pas décisif. M. Liebig n'a jamais prétendu qu'un corps *quelconque*, en voie de décomposition ou de transformation, devait nécessairement communiquer un ébranlement moléculaire aux substances fermentescibles. A. W.

Les ferments sont des corps capables de s'emparer de l'oxygène de l'atmosphère, ou de celui de corps en contact avec eux, et de transmettre cet oxygène au corps fermentescible en présence duquel ils se trouvent : ainsi réduits, ils peuvent de nouveau reprendre de l'oxygène, le céder, et par suite oxyder une quantité indéfinie du corps fermentescible.

Les ferments peuvent se diviser en plusieurs classes, en raison de l'énergie et du mode de leur action.

Les *ferments simples* (Verwesungsfermente) s'emparent de l'oxygène de l'air et le cèdent facilement au corps fermentescible.

Les *ferments réducteurs* décomposent certains corps en s'emparant de l'oxygène; ils peuvent décomposer l'eau, s'oxyder et abandonner l'hydrogène au corps passif; ou bien ils oxydent en même temps un corps et en réduisent un autre, au moyen des éléments de l'eau ; ou encore ils oxydent un groupe d'atomes d'un corps et réduisent l'autre. Ainsi, dans la fermentation de l'urée, le ferment décompose l'eau, s'empare de son oxygène, qu'il cède ensuite au groupe C^2O^2 pour le transformer en C^2O^4, tandis que l'hydrogène de l'eau se porte sur le groupe Az^2H^4 pour le transformer en ammoniaque (1).

La fermentation alcoolique s'effectue en vertu du même procédé. Il se forme d'un côté une substance plus riche en oxygène que le glycose, de l'autre une matière plus riche en hydrogène. Seulement ces deux produits ne se combinent pas.

Le *ferment de putréfaction par excellence* (höchstes Fäulnisferment) a la propriété de décomposer l'eau sans l'aide d'une affinité secondaire pour l'hydrogène. L'hydrogène se dégage à l'état libre. (Fermentation putride du lactate de chaux.)

Il résulte de ces propriétés différentes que, suivant le degré d'affinité d'un corps pour l'oxygène, et, dans certains cas, du corps qui l'accompagne pour l'hydrogène, il ne fermentera qu'en présence d'un ferment particulier.

Les ferments simples qui retiennent leur oxygène avec peu d'énergie oxyderont facilement d'autres corps.

(1) Il y a là une difficulté. Il doit nécessairement exister un intervalle, aussi court que l'on voudra mais réel, entre le moment où le ferment s'empare de l'oxygène et celui où il le cède au groupe C^2O^2. Que fait pendant cet intervalle, et avant qu'il puisse se porter sur le groupe Az^2H^4, l'hydrogène de l'eau déjà décomposée ? En ce qui concerne la fermentation alcoolique, l'auteur aura de la peine à persuader aux chimistes qu'elle s'accomplit de la même manière que la fermentation de l'urée. Ici l'eau prend une part directe et nécessaire à la réaction; ses éléments s'ajoutent évidemment à ceux de l'urée. En est-il de même dans la fermentation du glycose? C'est ce qu'il faudrait démontrer. A. W.

Les ferments réducteurs retenant leur oxygène avec plus d'énergie, puisqu'il leur a fallu une affinité plus grande pour l'enlever à l'eau, demandent aussi chez les corps fermentescibles une plus grande combustibilité, à moins que l'affinité du corps pour l'oxygène ne soit aidée par celle d'un autre corps pour l'hydrogène, ou que l'affinité d'un groupe d'atomes pour l'oxygène ne soit aidée par celle de l'autre groupe pour l'hydrogène.

Enfin le ferment de putréfaction par excellence ne peut céder l'oxygène qu'il a enlevé à l'eau décomposée qu'à des corps doués d'une affinité puissante pour l'oxygène.

Voici les principales preuves que l'auteur cite à l'appui de la nouvelle théorie : Il est également admis que les ferments simples s'emparent de l'oxygène de l'air, qu'ils le cèdent ensuite et sont réduits; à défaut de l'analyse, qui seule pourrait donner une preuve directe de cette réduction, le fait général suivant peut servir de preuve indirecte.

Si l'on met en présence deux corps, dont l'un est capable de s'emparer de l'oxygène de l'air, et l'autre incapable de prendre l'oxygène libre, mais susceptible d'enlever au premier corps l'oxygène dont il s'est emparé, une quantité infiniment petite du premier déterminera l'oxydation lente d'une quantité indéfinie du second.

Le sucre de raisin en solution potassique ne peut pas s'oxyder à l'air; mais si on y ajoute un peu d'acide sulfindigotique, celui-ci est immédiatement réduit; puis il se colore en bleu à la surface, pour abandonner au sucre une nouvelle quantité d'oxygène, et ainsi de suite jusqu'à entière oxydation du sucre.

L'action de la mousse de platine sur l'alcool, etc., est tout à fait analogue. Quant au pouvoir réducteur de certains ferments, on connaît celui des substances en putréfaction. Les ferments organisés jouissent de propriétés semblables. De la levûre ajoutée à du carbonate d'ammoniaque étendu et à de l'acide sulfindigotique réduit ce dernier. Il est clair que dans ce cas l'action du ferment est limitée, et qu'une fois le point atteint où il est saturé d'oxygène, il n'a plus de pouvoir réducteur. Mais qu'on ajoute un corps qui puisse enlever l'oxygène au ferment, du sucre de canne par exemple, la réduction va continuer, quoique le sucre seul ne puisse pas réduire l'acide sulfindigotique.

Outre les ferments, il existe d'autres corps capables d'enlever de l'oxygène à une substance pour le transmettre à une autre.

Le sucre de raisin ne réduit pas une solution d'oxyde cuivrique en présence de beaucoup de sel ammoniac, même à l'ébullition. Mais en

ajoutant au mélange de l'acide sulfindigotique réduit, celui-ci bleuit immédiatement, et cède l'oxygène dont il s'empare au sucre, jusqu'à ce que celui-ci soit entièrement oxydé et que tout l'oxyde cuivrique soit réduit à l'état d'oxyde cuivreux. L'acide sulfindigotique lui-même reste inaltéré.

Il est remarquable de voir que l'acide sulfindigotique, plus facilement réductible que l'oxyde de cuivre, enlève cependant l'oxygène à ce dernier.

Le pouvoir qu'ont certains corps de déterminer des fermentations est dû à une propriété analogue et qui se trouve en contradiction avec les lois connues de l'affinité : ces ferments sont plus facilement réductibles que les corps mêmes auxquels ils peuvent enlever de l'oxygène.

Quant au dégagement d'hydrogène dans certains fermentations, il a été constaté par Saussure dans la putréfaction de l'empois, et par Proust dans celle du fromage.

CHIMIE ANIMALE.

Procédé de dosage de l'urée par l'hypochlorite de soude, par M. LECONTE (1).

Ce procédé consiste à oxyder l'urée à l'aide de l'hypochlorite de soude, réaction qui s'exprime ainsi :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 6NaOClO - 6NaCl + 2CO^2 + 2Az + 4HO.$$

La réaction commence à froid, mais elle devient plus énergique et plus rapide à l'aide d'une douce chaleur.

Tout l'acide carbonique restant dans la liqueur à l'état de carbonate, on peut recueillir l'azote, et par sa mesure arriver à déterminer la quantité d'urée qui existait dans le liquide.

Présence du sucre dans l'urine normale, par M. BRUECKE (2).

M. Brücke admet que l'urine normale renferme de petites quantités de sucre. Voici le procédé qu'il recommande pour découvrir cette substance. On mélange environ 200 centimètres cubes d'urine avec assez d'alcool concentré pour que la liqueur en renferme les 4/5 de son volume. On filtre dès que le précipité formé est rassemblé; et après avoir ajouté à la liqueur

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 237.

(2) *Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften*, T. XXIX, et *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 115.

parfaitement limpide une quantité de potasse alcoolique suffisante pour qu'elle prenne une légère réaction alcaline, on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures, dans un endroit froid. Le lendemain on décante soigneusement le liquide, on renverse le vase sur du papier à filtre, et quand il est bien égoutté, on laisse les parois se dessécher complétement par l'évaporation spontanée. On les trouve généralement enduits d'un dépôt cristallin, qui renferme du glycosate de potasse. On le dissout dans une petite quantité d'eau froide. La présence du sucre y est démontrée par les épreuves suivantes :

1° Par l'ébullition avec la potasse, elle se colore en brun et répand une odeur de mélasse ;

2° Traitée par la liqueur de Trommer ou simplement par la potasse et une solution très-étendue de sulfate de cuivre, elle donne de l'oxyde cuivreux ;

3° Soumise à l'ébullition avec de la potasse et une petite quantité de nitrate de bismuth basique, elle donne un précipité noir de bismuth métallique.

On sait que cette dernière épreuve a été recommandée par M. Böttger.

Le précipité cristallin qui renferme du sucrate de potasse est exempt d'acide urique : le fait est important, car on sait par les expériences de M. Leconte, confirmées en Allemagne par M. Berlin, que l'acide urique réduit la liqueur cupropotassique.

En ce qui concerne la présence du sucre dans l'urine, nous rappellerons ici que, d'après M. Schunck, il existe dans ce liquide une substance qui, sous l'influence des acides faibles, se dédouble en glycose et en indigo bleu. On peut obtenir ce corps à l'état de combinaison avec de l'oxyde de plomb, lorsque, après avoir traité l'urine concentrée par le sous-acétate de plomb, on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque. D'après M. Brücke, le précipité décomposé par l'acide chlorhydrique laisse déposer à la surface du liquide coloré une pellicule d'indigo ; décomposé par l'hydrogène sulfuré, il donne une liqueur incolore renfermant du sucre.

Au reste, M. Brücke admet que le sucre qui existe normalement dans l'urine n'est pas le résultat du dédoublement de la glycoside signalée par M. Schunck.

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur les poids atomiques de l'oxygène et de l'eau, par **M. WILLIAM ODLING** (1).

La plupart des chimistes ont adopté 8 pour l'équivalent de l'oxygène, et expriment la composition de l'eau par la formule HO qui en représente l'équivalent.

La plus petite quantité d'oxygène capable de se combiner à 1 partie d'hydrogène prise pour unité, c'est-à-dire à 1 équivalent d'hydrogène, est en effet représentée par 8. Voilà la raison qui a déterminé le choix de ce nombre comme équivalent de l'oxygène.

Tout le monde attribue à l'azote l'équivalent 14. Pourtant 14 n'est pas la plus petite quantité d'azote capable de se combiner à 1 partie d'hydrogène prise pour unité, c'est-à-dire à 1 équivalent d'hydrogène. La quantité d'azote qui se combine à 1 d'hydrogène est 4,7. Pourquoi 4,7 n'est-il pas l'équivalent de l'azote? Pourquoi les chimistes ont-ils pris pour équivalent de l'azote la quantité de ce corps qui se combine non pas à 1 équivalent d'hydrogène, mais à 3 équivalents d'hydrogène? Il y a là une étrange inconséquence. M. Odling montre que toutes les raisons qui ont engagé les chimistes à tripler l'équivalent de l'azote devraient les conduire à doubler l'équivalent de l'oxygène et à représenter l'eau par la formule $H^2O = 18$, comme Gerhardt l'a proposé depuis longtemps. La plupart des arguments que M. Odling invoque en faveur de l'opinion qu'il défend avec talent ont déjà été produits antérieurement; mais l'art avec lequel il a su les grouper et les formes précises dont il les a revêtus leur donnent, à notre avis, une force nouvelle.

Sur une nouvelle théorie chimique, par **M. A. COUPER** (2).

Sous ce titre, M. Couper a publié des considérations analogues à celles qui font le sujet du mémoire de M. Kekulé, dont nous avons rendu compte (3). L'auteur croit nécessaire, dans l'étude de tous les composés connus, tant minéraux qu'organiques, de se rendre compte du caractère, des fonctions et des propriétés de chaque élément. La

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 107. Juillet 1858.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVI, p. 1157. Juin 1858. Et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LIII, p. 460.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 20.

propriété la plus générale des éléments, c'est *l'affinité*. Elle s'exerce comme *affinité élective* dans les combinaisons de deux éléments entre eux; elle s'exerce comme *affinité de degré* entre deux éléments qui se combinent en proportions multiples. En ce qui concerne le carbone, par exemple, il entre en combinaison avec des nombres égaux d'équivalents d'hydrogène, de chlore, d'oxygène, de soufre, etc., et toujours avec des nombres pairs d'atomes; de plus, il entre en combinaison avec lui-même. Ses degrés de combinaison sont au nombre de 2, représentés par l'oxyde de carbone d'un côté, l'acide carbonique de l'autre. Cette propriété fondamentale peut servir à établir deux grands types pour toutes les combinaisons dans lesquelles il entre : le premier type sera représenté par le symbole nC^2M^4 et le second $nC^2M^4 - mM^2$, où m est un nombre plus petit que n.

Les alcools de la forme éthylique, leurs éthers, les acides gras, etc., rentrent dans le premier type. Ainsi, l'esprit-de-bois a pour formule :

$$C^2\begin{matrix}O - OH \\ H^3\end{matrix}$$

et l'alcool

$$\begin{matrix}C^2O - OH \\ H \\ C^2\text{-}H^3\end{matrix}$$

On remarquera que, dans ces exemples, la puissance de combinaison de chaque double atome de carbone est de 4. Dans l'alcool, par exemple, chacune des doubles molécules de carbone exerce une affinité représentée par 4 unités, 3 unités étant employées à lier d'une part l'atome d'oxygène et les 2 atomes d'hydrogène, de l'autre les 3 atomes d'hydrogène. Sur les 8 unités il en reste, comme on voit, 2 employées à river l'un à l'autre les 2 atomes de carbone.

La formule de l'éther est :

$$\begin{matrix}C^2 < \begin{matrix}O - O \\ H^2 \quad H^2\end{matrix} > C^2 \\ C^2 - H^3 \quad H^3 - C^2\end{matrix}$$

Ici, les deux groupes dont se compose la molécule complexe de l'éther sont tenus ensemble par l'oxygène lui-même. Cet élément possède un pouvoir de combinaison qui est représenté par 2. Une molécule d'oxygène combinée exerce toujours une certaine affinité sur une autre molécule d'oxygène elle-même combinée. Il en résulte que, dans les composés organiques, les atomes d'oxygène vont toujours par 2. C'est cette affinité de l'oxygène pour l'oxygène, déterminée sans doute par des états électriques différents, qui est la cause et la condition indispensable de l'union des acides avec les bases. L'oxygène d'un

acide s'unit avec l'oxygène (électriquement?) différent de l'eau. L'oxygène de la base s'unit avec l'oxygène (électriquement?) différent de l'eau. Lorsqu'une base réagit sur un acide hydraté, l'oxygène de l'eau d'hydratation ne pourra être chassé que par celui d'une base.

Si, d'après ce qui précède, il est impossible de doubler l'équivalent de l'oxygène, il n'en est pas de même de celui du carbone. On ne connaît pas de réaction où C^2 soit divisé en deux parties. Il faut donc, pour être conséquent, porter l'équivalent du carbone à 12.

L'auteur donne dans la suite de son travail un certain nombre de formules qui représentent, d'après lui, la constitution de divers composés organiques. Ce qui précède suffit pour donner une idée de la théorie de M. Couper; pour les détails, nous renvoyons le lecteur au mémoire original. Le principe sur lequel repose la nouvelle théorie, c'est la basicité des atomes. Le carbone est tétrabasique ou bibasique; de là deux types dans lesquels rentrent les combinaisons organiques. Cette conception de l'auteur est plus large que l'idée énoncée par M. Kekulé. En ce qui concerne l'oxygène, il nous semble que la théorie de M. Couper laisse à désirer. Selon lui, l'oxygène dont l'équivalent est 8 possède un pouvoir de combinaison représenté par 2. Dans ce cas, comment M. Couper écrit-il la formule de l'eau? HO, sans doute. On ne voit pas que l'oxygène soit bibasique dans l'eau. D'un autre côté, la formule doublée HO-OH me paraît en désaccord avec les idées émises par l'auteur sur la constitution des hydrates et sur la formation des sels. N'est-il pas plus simple et plus logique de doubler l'équivalent de l'oxygène? Pour faire cadrer la théorie des faits, l'auteur est obligé d'admettre qu'un atome d'oxygène est toujours accompagné d'un autre atome d'oxygène dans les combinaisons organiques. Ainsi, dans les 2 atomes d'oxygène dont le pouvoir de combinaison est représenté par 4, 2 affinités sont usées à river l'oxygène à l'oxygène; il n'en reste que 2 pour fixer d'autres éléments. Cela revient à dire que l'oxygène dont l'équivalent est 16 est bibasique. Il est vrai que si l'on double l'équivalent de l'oxygène, il devient impossible de conserver la théorie de l'attraction électrique que l'oxygène exerce sur l'oxygène dans les combinaisons où cet élément est uni à des corps différents. Le mal n'est pas grand. Cette théorie électro-chimique d'un nouveau genre aurait besoin de s'appuyer sur quelques faits.

Je dois faire remarquer encore que les idées énoncées par M. Couper, et qui me paraissent ingénieuses et acceptables si on les dégage de certaines hypothèses accessoires et de quelques nuages qui en enveloppent l'exposition, ne sont nullement en contradiction avec la doctrine

des radicaux, et même avec celle des types moléculaires, contre lesquelles l'auteur a cru devoir rompre une lance. Ces idées peuvent rendre compte, en effet, de la manière dont les atomes sont rassemblés et liés l'un à l'autre dans ces groupes que nous appelons radicaux et que nous pouvons découvrir et suivre dans tant de combinaisons. Prenons pour exemple l'alcool que nous envisageons comme de l'hydrate d'éthyle. Sa formule typique est :

$$\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}C\\H^5\\C\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\rangle O$$

Dans le radical C^2H^5, les 2 molécules de carbone et les 5 atomes d'hydrogène sont unis ensemble par les affinités du carbone tétrabasique. Mais il s'en faut d'une unité pour que ces affinités soient satisfaites. Voilà pourquoi l'éthyle monobasique se combine à l'oxygène qui, d'un autre côté, satisfait son pouvoir basique en se combinant à un atome d'hydrogène. Ainsi cette formule typique s'accorde parfaitement avec l'idée des éléments polyatomiques, et elle a sur la formule de M. Couper l'avantage de s'adapter aux réactions de l'alcool, dont elle n'est, en définitive, que l'expression rationnelle. En général, je trouve les formules de M. Couper trop arbitraires, trop éloignées de l'expérience. Par nos formules rationnelles, nous n'avons pas la prétention de représenter la constitution intime des combinaisons. Ces formules ne représentent que les métamorphoses, c'est-à-dire des faits accessibles à l'expérience et démontrés par elle. Voilà leur avantage. Dans les formules de M. Couper, au contraire, la place de chaque atome se trouve marquée non-seulement par le pouvoir basique des éléments, mais encore par je ne sais quelle attraction électrique ou polaire. C'est trop d'hypothèses, et l'on a tort de nous présenter toutes ces choses comme la loi et les prophètes. A cet égard M. Kekulé, qui me paraît avoir mieux compris le sens et la portée des idées qu'il a énoncées le premier, a dit sagement à la fin de son mémoire : « Pour mon compte, je n'attache qu'une importance secondaire à des considérations de cet ordre-là. »

CHIMIE MINÉRALE

Sur le niobium, par **M. H. ROSE** (1).

M. H. Rose a commencé la publication des recherches étendues qu'il a entreprises sur le niobium. Les mémoires dont nous allons rendre

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 310 et 432. Juin et juillet 1858.

compte traitent du niobium métallique, des chlorures et des bromures de niobium. M. H. Rose a reconnu l'existence du niobium dans la colombite de Bodenmais et de l'Amérique du Nord, et dans la samarskite de l'Oural. D'après M. Weber, ce métal existe aussi dans la fergusonite.

Niobium métallique.—Pour le préparer, on décompose par le sodium les combinaisons que forment le fluorure et le sous-fluorure de niobium avec les fluorures alcalins. L'opération s'exécute dans un petit creuset en fer dans lequel on dispose par couches alternatives le fluorure double et le sodium réduit en plaques minces. On expose le creuset pendant 10 minutes à une chaleur rouge intense. Après le refroidissement, on obtient une masse noire que l'on traite avec précaution par l'eau froide. Il reste une poudre noire qu'on lave à l'eau bouillante, puis à l'eau alcoolisée.

Pour préserver le sodium et le fluorure de l'oxydation, il est bon de disposer une couche de chlorure de potassium sur le mélange dans le creuset.

Le niobium métallique constitue une poudre noire; il conduit l'électricité; sa densité est d'environ 6,297 à 6,300. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène avec une vive incandescence et se transforme en acide hyponiobique (Nb^2O^3). L'augmentation de poids qu'il subit pendant cette oxydation (20,61 à 22,16 %) n'est pas aussi considérable que l'exigerait la formule précédente, par la raison que le niobium métallique n'a pas été obtenu à l'état de pureté parfaite.

Lorsqu'on chauffe le niobium dans un courant de chlore, il se transforme, avec un vif dégagement de chaleur et de lumière, en deux chlorures, un chloride jaune de niobium ($NbCl^2$), correspondant à l'acide niobique, et un sous-chloride blanc et volumineux (Nb^2Cl^3, sesquichloride) correspondant à l'acide hyponiobique. Lorsque le courant de chlore est très-rapide, c'est le chloride jaune qui se forme de préférence. Une fois formé, le sous-chloride ne se transforme plus en chloride jaune. A l'état sec, le niobium ne se dissout que partiellement et lentement dans l'acide chlorhydrique; mais lorsqu'on le chauffe encore humide avec cet acide étendu, il se dissout complétement avec dégagement d'hydrogène. La solution incolore donne avec l'ammoniaque un abondant et volumineux précipité brun qui s'oxyde par le lavage sur le filtre, et finit par se transformer en un acide parfaitement blanc. Cet oxyde brun paraît être un degré d'oxydation inférieur à l'acide hyponiobique. L'acide nitrique ne dissout pas le niobium; l'acide sulfurique en grand excès le dissout à chaud, en formant une solution brune.

Fondu avec du sulfate acide de potasse, le niobium s'oxyde et se transforme en acide hyponiobique.

L'acide fluorhydrique le dissout à chaud, en dégageant de l'hydrogène. La dissolution s'opère très-rapidement lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à l'acide fluorhydrique. Par l'ébullition avec une solution de potasse caustique, le niobium se dissout peu à peu en formant de l'hyponiobate de potasse. Cette oxydation est très-rapide lorsqu'on fond le métal avec du carbonate de potasse.

Le niobium possède les mêmes propriétés, soit qu'on le réduise par le sodium d'un fluorure correspondant à l'acide niobique, soit qu'on l'ait réduit d'un fluorure correspondant à l'acide hyponiobique. L'auteur attache quelque poids à cette circonstance.

Il a aussi préparé le niobium en réduisant par la vapeur de phosphore de l'hyponiobate de soude chauffé au rouge dans un tube. La masse noire épuisée par l'eau laisse du niobium sous la forme d'une poudre noire. Le produit obtenu n'était pas pur, car il ne renfermait en réalité que 62,55 % de niobium.

Chlorures de niobium. — M. H. Rose nomme chloride de niobium le chlorure jaune ($NbCl^2$), qui, en se décomposant par l'eau, donne de l'acide niobique (NbO^2), et sous-chloride de niobium le chlorure blanc (Nb^2Cl^3), qui, en se décomposant par l'eau, donne de l'acide hyponiobique (Nb^2O^3). Pendant longtemps il avait cru que ces deux chlorures renfermaient deux métaux différents, et avait nommé le premier chlorure de pélopium, et l'acide qu'il donne, acide pélopique. Mais il a reconnu depuis qu'il n'en était pas ainsi. Le chloride jaune de niobium ressemble au chloride de tantale. Il se volatilise, sans fondre, vers 125°; il ne fond qu'à 217°. L'eau le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide niobique qui se dépose. Il renferme :

Niobium	40,77
Chlore	59,23
	100,00

D'après cela, la composition de l'acide niobique NbO^2 est de :

Niobium	75,22
Oxygène	24,68

M. H. Rose ne regarde pas ces nombres comme définitifs. Le chloride de niobium se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il se dissout également dans l'acide chlorhydrique froid; mais la solution se prend en gelée au bout de

quelque temps. Lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique on obtient une solution trouble qui ne se prend pas en gelée. Le chloride de niobium se dissout dans l'alcool, en ne laissant qu'un faible résidu.

Bromures de niobium. — Pour les préparer, on décompose par la vapeur de brome, dans une atmosphère d'acide carbonique, un mélange d'un acide de niobium et de charbon, mélange qu'on chauffe au rouge dans un tube. Il se forme dans cette réaction un sous-bromide jaunâtre, volumineux, moins volatil que le sous-chloride, ainsi qu'une petite quantité d'un bromide rouge pourpre.

Recherches sur la diffusion du fluor, par **M. J. NICKLÈS** (1).

M. Nicklès a montré dans des publications antérieures que le procédé généralement employé pour la recherche du fluor était vicieux, tant parce que les réactifs contiennent généralement du fluor qu'en raison de la propriété que possède le verre d'être corrodé par d'autres substances que par l'acide fluorhydrique.

L'auteur a cherché à rendre ce procédé plus sûr et plus sensible. En prenant les précautions qu'il indique, on parvient, d'après lui, à reconnaître la présence de 0,000096 de fluor.

Les spaths et arragonites, les coquilles marines et fluviatiles, au lieu de renfermer de notables proportions de fluor, n'en contiennent pas des traces sensibles dans 500 grammes. On en rencontre une petite quantité dans le calcaire oolithique inférieur et dans le calcaire du terrain parisien ; la substance des os est loin d'en renfermer 3 %, comme Berzelius l'avait annoncé, et on n'en découvre que de très-faibles proportions dans le sang de bœuf.

L'auteur n'en a pas trouvé dans 50 litres d'eau de mer, contrairement à l'assertion de MM. Wilson et Forchammer. Pour constater la présence de cet élément dans les eaux et pour se dispenser d'évaporer plusieurs centaines de litres de liquide, il opère sur les incrustations et les dépôts formés dans les chaudières. Le plus souvent les quantités de fluor y sont peu considérables; ainsi les eaux du Rhin, de l'Ill, de la Seine, n'en renferment pas plus d'un milligramme dans 25 mètres cubes; les eaux minérales en contiennent davantage; il suffit souvent d'un litre de celles-ci pour corroder la lame de quartz, et six litres ne sont nécessaires que dans quelques cas; c'est ce qui résulte des essais de l'auteur, qui ont porté sur 21 espèces d'eaux minérales.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LIII, p. 433. Août 1858.

Action comparée de l'acide nitrique sur le soufre insoluble et le soufre cristallisable, par **M. J. PÉAN DE SAINT-GILLES** (1).

M. Péan de Saint-Gilles a étudié l'action comparative de l'acide nitrique sur les diverses variétés de soufre.

Le soufre octaédrique est à peine attaqué par l'acide nitrique à la température de l'ébullition, même quand on l'a réduit en poudre très-fine; au contraire, le soufre insoluble dans le sulfure de carbone est violemment attaqué par cet acide à une température inférieure à 80° et y disparaît rapidement.

Les mêmes faits se présentent dans l'action de l'acide nitrique sur la fleur de soufre, qui est un mélange des deux variétés; l'action, d'abord très-vive tant que le soufre amorphe n'est pas attaqué en entier, s'arrête bientôt lorsqu'il ne reste plus que du soufre cristallisable.

Il est impossible d'admettre que la résistance à l'oxydation du soufre cristallisable soit due à des différences de cohésion; car si on opère sur des échantillons amenés par des moyens mécaniques ou chimiques à un état de division aussi parfait que possible, les résultats se présentent encore avec les différences tranchées que nous venons de signaler.

Sur une substance métallique obtenue par l'électrolyse du chlorure d'antimoine, par **M. R. BOETTGER** (2).

M. Gore, de Birmingham, a remarqué que, lorsqu'on soumet le chlorure d'antimoine à l'action d'une pile faible, en employant comme électrode positif un fragment d'antimoine, et comme électrode négatif une lame de cuivre, il se dépose sur cette dernière un métal possédant l'apparence de l'antimoine et des propriétés explosives remarquables. Cette substance se réduit en poussière par le frottement, par la rayure ou par une faible percussion, avec un vif dégagement de chaleur et avec une sorte d'explosion accompagnée de vapeurs blanches. Le corps peut être divisé et même pulvérisé sous l'eau à 12 ou 15°; mais dès que l'eau atteint la température de 75° environ, le métal se réduit en poudre par le frottement, comme à l'air, et l'eau renferme de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure d'antimoine. La chaleur seule (environ 200°) suffit pour décomposer le corps explosible; lorsque cette décomposition s'accomplit dans des vases fermés, il se sublime de 3 à 6 % de protochlorure d'antimoine.

On n'obtient rien de semblable avec les combinaisons antimoniales non chlorées. Les données précédentes, qui suffisent pour attirer l'attention sur le composé singulier étudié par M. Böttger, laissent encore dans le doute ce qui concerne sa composition.

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 292. Juin 1858.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXIV, p. 49. Septembre 1858.

Sur les combinaisons du chlorure d'aluminium avec les chlorures de soufre, de sélénium et de tellure, par **M. R. WEBER** (1).

En humectant le chlorure d'aluminium avec du chlorure de soufre S^2Cl, et en chauffant le mélange, il distille du chlorure de soufre, et il reste un liquide rouge qui paraît être une combinaison de chlorure d'aluminium avec un chlorure de soufre renfermant plus de soufre que S^2Cl. Le même corps se produit par l'action de l'aluminium en poudre sur le chlorure de soufre. On ne peut pas le séparer par distillation du chlorure de soufre. Il se décompose par l'action de l'eau; le soufre qui se sépare renferme du chlore, même après longue digestion avec de l'eau.

Le chlore transforme le composé rouge dont il s'agit en une combinaison mieux définie, solide, cristalline, jaunâtre, fusible à 100°. L'eau la décompose avec dépôt d'un peu de soufre. Après la décomposition, l'eau renferme de l'acide chlorhydrique, de l'alumine, de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux.

L'analyse donne pour ce corps la formule $Al^2Cl^3SCl + SCl^2$.

Nous ferons remarquer que la composition de ce chlorure double de soufre et d'aluminium vient à l'appui des idées énoncées par M. Carius sur la constitution du chlorure de soufre rouge (2).

Le perchlorure de sélénium $SeCl^2$, fondu dans un tube fermé avec du chlorure d'aluminium, s'y combine et donne le composé $Al^2Cl^3 + SCl^2$, dont les propriétés se rapprochent beaucoup de celles du chlorure $Al^2Cl^3 + SCl^2$.

Le chlorure de tellure $TeCl^2$, dans les mêmes conditions, donne le composé $Al^2Cl^3 + TeCl^2$, un peu moins stable que les deux corps renfermant du chlorure de soufre et du chlorure de sélénium.

Il est bon de remarquer que le corps $Al^2Cl^3 + SCl^2$, chauffé légèrement avec du soufre, donne naissance au composé rouge et à du chlorure de soufre.

CHIMIE ANALYTIQUE

Action des oxydes supérieurs du manganèse sur l'iodure de potassium, et procédé pour la recherche de l'iode, par **M. HEMPEL** (3).

L'iodure de potassium est complétement oxydé par l'hypermanga-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CIV, p. 421.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 11.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 100 et 102. [Nouv. sér., T. XXXI.] Juillet 1860.

nate de potasse avec formation d'acide iodique, la solution étant acide et très-étendue. La solution neutre de bromure de potassium n'est pas décomposée par ce réactif, même à l'ébullition. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique et qu'on fait bouillir, le brome est séparé et se dégage. Ces réactions pourraient servir à séparer le brome de l'iode en l'absence du chlorure.

Le peroxyde de manganèse et l'oxyde manganique décomposent l'iodure de potassium en présence de l'acide sulfurique; de l'iode est mis à nu.

Pour découvrir des traces d'iode dans une liqueur lorsque ce corps est à l'état d'iodure, on y ajoute du sesquichlorure de fer et du chloroforme, et on agite. Il se forme du protochlorure de fer, et l'iode est mis à nu; en se dissolvant dans le chloroforme, il lui communique une teinte rosée ou violette très-sensible.

Au sesquichlorure de fer on peut substituer le chlorure de platine ou le chlorure de palladium.

L'hypermanganate de potasse peut être appliqué à la recherche de petites quantités d'iode. Il transforme ce corps en acide iodique; l'excès d'hypermanganate étant enlevé à l'aide de l'acide oxalique, cet acide iodique se manifeste lorsqu'on ajoute à la solution un mélange limpide et incolore d'iodure de potassium et d'amidon.

Note sur la recherche de l'iode par l'amidon, par MM. O. HENRY fils et HUMBERT (1).

Quand on met l'iode en liberté au moyen du chlore, il est souvent à craindre que l'excès de ce réactif ne redissolve l'iode, d'abord mis en liberté; on peut, il est vrai, le faire reparaître en versant dans la liqueur de l'acide sulfureux; mais malheureusement un excès de ce nouveau corps redissout aussi l'iode, de sorte qu'en définitive il est fort possible d'en laisser échapper des traces (2). Les auteurs proposent de remplacer l'acide sulfureux par l'hydrogène naissant, qui n'a pas l'inconvénient de redissoudre l'iode.

On ajoute à la liqueur décolorée par un excès de chlore quelques gouttes d'acide sulfurique et un petit fragment de zinc, et on voit la teinte revenir, au bout de 15 ou 20 minutes, à une nuance bleue qui subsiste encore après 48 heures, malgré l'excès d'hydrogène dégagé.

(1) *Comptes rendus*, T. LXVII, p. 298. Août 1858.

(2) Voir, à cet égard, le mémoire précédent.

Séparation de la lithine, de la potasse et de la soude,
par M. JENZSCH (1).

Lorsqu'on traite par le chlorure de platine une solution renfermant de la potasse et de la lithine, on obtient un précipité qui, au lieu d'être jaune citron, est d'une couleur orangée, et qui, examiné au microscope, se montre formé d'un mélange de chloroplatinate de potasse et d'un autre sel orangé, cristallisant aussi dans le type cubique : ce précipité, après lavage par l'alcool, contient encore de la lithine, et la liqueur séparée par filtration, de la potasse. Il se forme probablement dans ces circonstances un chloroplatinate double de lithium et de potassium. Le chlorure de platine ne peut donc pas servir à la séparation de ces deux bases.

Voici comment on peut opérer pour atteindre ce but : on évapore à sec la solution des chlorures et on traite le résidu par l'alcool éthéré, dans un flacon bouché à l'émeri. On laisse digérer pendant assez longtemps, en secouant de temps à autre. On filtre dans un entonnoir couvert, et on lave à l'alcool éthéré aussi longtemps que la liqueur filtrée brûle avec une flamme pourpre ; il ne faut pas cependant pousser le lavage trop loin, de peur de dissoudre un peu de chlorure de potassium et de sodium.

On pèse le mélange de ces deux chlorures qui reste sur un filtre, et on les sépare au moyen du chlorure de platine. Le chlorure de lithium se retrouve dans la liqueur alcoolique.

Séparation de la magnésie et des alcalis,
par le comte J. G. SCHAFFGOTSCH (2).

Les carbonates neutres d'ammoniaque et de magnésie forment ensemble un sel double que le sesquicarbonate d'ammoniaque précipite à la température ordinaire, lorsque les solutions sont concentrées et lorsque le sesquicarbonate est en excès. Le précipité, d'abord floconneux, puis grenu, a pour formule $AzH^4O,CO^2 + MgO,CO^2 + 4HO$, ce qui répond à 15,9 de magnésie. L'expérience a donné 15,5.

Ce précipité est presque insoluble dans les solutions concentrées de carbonate neutre ou basique d'ammoniaque. On peut mettre à profit cette insolubilité pour séparer la magnésie de la potasse et de la soude. Il faut toutefois remarquer qu'après le lavage le carbonate double d'ammoniaque et de magnésie renferme encore une quantité notable

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 102. Mai 1858.
(2) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 482. Juillet 1858.

de carbonate de potasse, mais point de carbonate de soude. Il est donc nécessaire de laver après calcination le résidu de magnésie pour en enlever le carbonate de potasse.

Emploi d'un mélange de sulfate ferreux et de soude caustique comme moyen de réduction, par **M. HEMPEL** (1).

L'acide iodique, le chlorure de platine, le sublimé corrosif, qui ne sont pas décomposés par le sulfate ferreux, sont réduits instantanément lorsqu'on ajoute un alcali au mélange. Si à du chlorure de platine additionné de sulfate ferreux on ajoute de la soude caustique, on obtient du noir de platine.

Nouvelle méthode volumétrique pour le dosage du mercure, par **M. HEMPEL** (2).

La solution qui contient le mercure à l'état de chlorure, de nitrate ou de sulfate est introduite dans un flacon bouché à l'émeri avec addition de sel marin, si le sel de mercure est un nitrate ou un sulfate. La liqueur est traitée par un excès de sulfate ferreux et de soude caustique et agitée. L'oxyde de fer précipité est redissous dans l'acide sulfurique étendu. Il reste du chlorure mercureux. On le laisse déposer et on le lave. Puis on ajoute un excès d'acide sulfurique étendu et d'hypermanganate de potasse dont on connaît exactement le volume. On agite vivement. La solution d'hypermanganate qu'on emploie est préalablement titrée à l'aide d'une solution normale d'acide oxalique avec laquelle il est facile d'enlever l'excès d'hypermanganate. On connaît ainsi la quantité exacte d'hypermanganate qui a été employée pour faire passer le sel mercureux à l'état de sel mercurique. Le titre de la solution manganique donne l'équivalent, en acide oxalique, de la quantité réelle du réactif oxydant qui a été employé, et par conséquent la quantité de mercure, si l'on considère qu'à chaque équivalent d'acide oxalique $C^2O^3,3HO$ correspond deux équivalents de mercure.

Sur un nouveau mode de dosage du cuivre, par **M. PISANI** (3).

On amène le cuivre à l'état d'iodure Cu^2I et on pèse ce composé, qui est insoluble dans l'eau.

Pour cela la dissolution du cuivre, étant préalablement débarrassée des métaux dont les iodures sont insolubles, est traitée par de l'acide

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, T. CVII, p. 97. [Nouv. sér., T. XXXI.] Juill. 1858.
(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, T. CVII, p. 228. [Nouv. sér., T. XXXI.] Juill. 1858.
(3) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 294. Août 1858.

sulfureux en excès, puis par de l'iodure de potassium qu'on ajoute tant que le liquide conserve une teinte bleue, ou, ce qui revient au même, tant qu'il se forme un précipité.

L'iodure de cuivre Cu^2I se dépose rapidement; on chauffe presque à l'ébullition et on jette le précipité sur un filtre taré avec un autre; on lave à l'eau chaude et on porte les deux filtres dans une étuve à 120 ou 130°; le poids de l'iodure permet de calculer le poids du métal.

En employant ce procédé, on n'a pas à redouter que le cuivre entraîne du zinc quand on analyse un laiton, l'auteur en donne l'assurance; mais il n'y aurait rien d'extraordinaire à ce que l'inverse eût lieu et que tout le cuivre ne fût pas précipité.

CHIMIE ORGANIQUE

Observations sur certaines différences d'action entre la potasse et la soude à l'égard de diverses matières organiques dans la production des oxalates et des cyanures, par **M. L. POSSOZ** (1).

Action de l'hydrogène naissant sur quelques combinaisons organiques chlorées et nitrogénées, par **M. A. GEUTHER** (2).

En présence de l'hydrogène naissant, dégagé par un mélange de zinc et d'eau acidulée par l'acide sulfurique, le sesquichlorure de carbone C^4Cl^6 se transforme en protochlorure C^4Cl^4, le bichlorure de carbone C^2Cl^4 se convertit en chloroforme C^2HCl^3, le chloroforme lui-même se convertit en chlorure de méthylène $C^2H^2Cl^2$; les deux dernières réactions sont des substitutions inverses analogues à celles que M. Melsens a réalisées il y a une dizaine d'années. Reste à savoir si ce composé $C^2H^2Cl^2$ est bien réellement le chlorure de méthylène, comme le pense l'auteur, ou un isomère de ce corps.

Dans les mêmes circonstances, la nitrobenzine se transforme en aniline, et l'éther nitreux paraît donner un mélange d'ammoniaque et d'éthylamine.

Note sur un composé isomère du bromure de propylène bromé, par **M. Ad. PERROT** (3).

En traitant par le brome les gaz provenant de la décomposition de la vapeur d'alcool ou de la vapeur d'éther par l'étincelle électrique,

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 207. Août 1858.
(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, T. CVII, p 212. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.
(3) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 350. Août 1858.

M. Perrot a obtenu un liquide oléagineux parfaitement limpide, d'une saveur sucrée et d'une odeur analogue à celle du chloroforme. Par la distillation fractionnée on a pu en séparer deux produits, l'un passant de 135 à 140°, l'autre vers 240°.

Le premier possède une densité de 2,347 à 0° et ne se solidifie pas à — 15°. Il renferme $C^6H^5Br^3$, et constitue par conséquent un nouvel isomère du bromure de propylène bromé.

Quant au produit qui passe vers 240°, il est parfaitement limpide et possède une densité de 2,966. Il renferme de 90 à 91 % de brome.

Combinaisons des éthers sulfhydrique, éthylique et méthylique avec le biiodure de mercure, par **M. A. LOIR** (1).

Dans un travail antérieur, M. Loir a fait connaître une combinaison de sulfure d'éthyle et de bichlorure de mercure qui se forme directement par le contact de ces corps; il annonce dans ce nouveau mémoire l'existence de combinaisons entre les éthers sulfhydriques et le biiodure de mercure.

1° Combinaison éthylique C^4H^5S,HgI.

Elle ne se forme pas directement, mais s'obtient par double décomposition, soit en attaquant la combinaison chlorée correspondante $C^4H^5S,HgCl$ par un mélange d'alcool et d'iodure d'éthyle, soit en décomposant le sulfure de mercure par l'iodure d'éthyle mêlé d'alcool.

Dans l'un et l'autre cas, il faut chauffer le mélange à 100° dans des tubes scellés; la matière est purifiée par des lavages à l'alcool bouillant.

Le nouveau composé est d'un jaune soufre; il se dépose de sa dissolution alcoolique en petites aiguilles, mais il y est fort peu soluble, ainsi que dans l'éther, l'esprit-de-bois et le chloroforme. Il fond à 110° et se décompose vers 180° en répandant une odeur infecte, et en dégageant des vapeurs qu'on peut enflammer et qui brûlent avec une flamme livide.

2° Combinaison méthylique C^2H^3S,HgI.

Elle se produit dans des combinaisons semblables à la précédente. Elle est jaune, cristalline, peu soluble dans l'alcool et l'éther; elle fond à 87° en un liquide jaune, transparent, qui se solidifie en aiguilles, et elle commence à s'altérer à 165° en dégageant des vapeurs épaisses, fétides et combustibles.

L'auteur s'occupe des combinaisons analogues que les iodures de plomb, d'argent et de platine forment avec les sulfures alcooliques.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIV, p. 42. Septembre 1858.

Quelques nouveaux éthers des acides stéarique et margarique, par **M. HANHART** (1).

M. Hanhart a préparé trois nouveaux éthers, les éthers amylmargarique, caprylmargarique et caprylstéarique.

Ils sont neutres, liquides à la température ordinaire, incolores, inodores, insipides, et tachent le papier comme les corps gras liquides.

En comparant les points de fusion de divers éthers gras, l'auteur a trouvé que l'éther stéarique d'un alcool fond généralement à une température plus élevée que l'éther margarique correspondant ; cette différence est de 10 à 11°, c'est-à-dire sensiblement la même que celle qui existe entre les acides gras isolés.

D'un autre côté, la comparaison des points de fusion des éthers que forme un même acide avec les divers alcools montre qu'à mesure que l'équivalent de l'alcool s'élève, le point de fusion de ces éthers gras s'abaisse. Cet abaissement ne paraît pas suivre une progression régulière.

Sur plusieurs alcools nouveaux, par **M. BERTHELOT** (2).

Sous le nom d'*alcool*, M. Berthelot désigne tout principe neutre formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, apte à se combiner avec un acide quelconque, avec élimination d'eau, en formant des composés neutres et doués de la propriété de reproduire leurs générateurs en fixant de nouveau les éléments de l'eau.

Parmi les corps neutres qui sont doués de ces propriétés, M. Berthelot cite :

1° La cholestérine $C^{52}H^{44}O^{2}$. En chauffant cette substance à 200° avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, il a obtenu les cholestérines stéarique $C^{88}H^{78}O^{4}$, butyrique $C^{60}H^{50}O^{4}$, acétique, benzoïque $C^{66}H^{48}O^{4}$, véritables éthers monoatomiques renfermant les éléments d'un équivalent de cholestérine et d'un équivalent d'acide moins 2HO. Ces combinaisons sont solides et cristallisables.

2° L'éthal de M. Chevreul $C^{32}H^{34}O^{2}$. Ce corps est apte à se combiner directement aux acides selon la méthode décrite par M. Berthelot. On a obtenu ainsi l'éthal benzoïque $C^{46}H^{38}O^{4}$, et l'éthal stéarique $C^{68}H^{68}O^{4}$.

3° Le tréhalose. Ses combinaisons se forment en petites quantités, en chauffant le tréhalose à 180° avec les acides. Elles sont isomériques, peut-être identiques avec celles du glycose.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 230. Août 1858.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 262. Août 1858.

Le tréhalose butyrique renferme $C^{14}H^{11}O^7 = C^8H^8O^4 + C^6H^5O^5 - 2HO$.

4° La méconine $C^{20}H^{10}O^7$. On a obtenu une combinaison de cette substance avec l'acide stéarique.

5° Le camphre de Bornéo ou camphol $C^{20}H^{18}O^2$. Ce corps joue le rôle d'un alcool. Chauffé à 200° pendant quelques heures avec des acides organiques, il s'y combine avec facilité. M. Berthelot a préparé le camphol stéarique et le camphol benzoïque.

Sur la série camphénique, par M. BERTHELOT (1).

Ayant décomposé le chlorhydrate solide $C^{20}H^{16}HCl$, dans des conditions spéciales et propres à prévenir toute modification moléculaire, M. Berthelot a obtenu un carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$, doué du pouvoir rotatoire, volatil vers 160°, cristallisé et fusible à 46°, tout semblable aux camphres proprement dits. C'est le camphène véritable; l'acide chlorhydrique le change entièrement en chlorhydrate solide. Ce camphène, oxydé sous l'influence du noir de platine, se métamorphose en une matière volatile et cristalline, douée de l'odeur et de l'aspect du camphre ordinaire, et probablement identique avec lui.

Le camphre ordinaire a été chauffé entre 180 et 200° avec une solution alcoolique de soude, conformément à la méthode de M. Cannizzaro, pour transformer les aldéhydes en alcools; il a fourni du camphol $C^{20}H^{18}O^2$.

Sur la cinnaméine et la péruvine, par M. KRAUT (2).

D'après M. Scharling, la cinnaméine est une combinaison de péruvine et d'acide cinnamique, et la péruvine elle-même est identique ou isomérique avec l'alcool benzoïque. En discutant les données relatives à la cinnaméine, la péruvine, la métacinnaméine de M. Frémy, et l'acide carbo-benzoïque de M. Plantamour, M. Kraut arrive à cette conclusion : que la péruvine est identique avec l'alcool benzoïque, que l'acide carbo-benzoïque n'est autre chose que l'acide benzoïque amorphe de M. E. Kopp, que la métacinnaméine de M. Frémy est identique avec la styracine dont M. Scharling a démontré l'existence dans le baume du Pérou, et qu'en conséquence ces trois produits doivent être rayés de la liste des principes immédiats. Quant à la cinnaméine, elle constitue le cinnamate d'alcool benzoïque (benzalcool cinnamique).

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 266. Août 1858.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, T. CVII, p. 208. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

Sur les éthers du glycol, par M. Ad. WURTZ (1).

Le glycol $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ est énergiquement attaqué par le sodium, avec dégagement d'hydrogène et formation de glycol sodé $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\NaH\end{matrix}\right\}O^4$, substance solide, cristalline et parfaitement blanche. Le glycol sodé, fondu sur un excès de sodium au bain d'huile, dégage encore de l'hydrogène et il tend à se former le composé $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4$, qui représente du glycol dans lequel deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par du sodium. La formation de ce dernier composé s'accomplit difficilement, parce que le produit se solidifie et que le sodium ne peut réagir que lentement et incomplétement dans ces circonstances.

L'éther iodhydrique réagit sur le glycol monosodé à la température du bain-marie. Il se forme par double décomposition de l'iodure de sodium et de l'éthyglycol : $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^5,H\end{matrix}\right\}O^4$.

L'éthyglycol, liquide éthéré et doué d'une odeur très-agréable, est attaqué par le potassium avec dégagement d'hydrogène. Il se forme dans cette réaction un composé solide renfermant $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^5,K\end{matrix}\right\}O^4$ et qui représente du glycol dans lequel les 2 équivalents d'hydrogène basique sont remplacés, l'un par du potassium, l'autre par de l'éthyle. Traité par l'iodure d'éthyle, ce composé donne de l'iodure de potassium et du diéthyglycol $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$.

Le diéthylglycol est un liquide mobile, doué d'une odeur éthérée très-pénétrante et très-agréable. Il bout à 123°,5 à $0^m,758$. Il est plus léger que l'eau, et insoluble dans ce liquide. Sa densité à 0° est de 0,7993. Sa densité de vapeur a été trouvée par l'expérience égale à 4,1. Sa densité de vapeur théorique est de 4,085, l'équivalent correspond à 4 vol. de vapeur.

Le diéthylglycol possède la même composition et la même densité de vapeur que l'acétal. Pourtant les deux corps ne sont pas identiques, ils sont simplement isomériques l'un avec l'autre. Ils diffèrent par leur point d'ébullition. Celui de l'acétal (104°) est situé à 20° au-dessous de celui du diéthylglycol.

Dans le diéthylglycol les 2 équiv. d'hydrogène basique du glycol sont remplacés chacun par le groupe monoatomique éthyle. On peut le de-

(1) *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 346. Août 1858.

mander s'il ne serait pas possible de les remplacer par le groupe diatomique éthylène, de manière à former le composé $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}O^4$, qui serait au glycol $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ ce que l'éther $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ est à l'alcool $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

L'existence de ce corps est possible, cependant je ne l'ai pas encore isolé (1), et je dois ajouter qu'en soumettant le glycol à l'action d'un agent éthérifiant, le chlorure de zinc, je n'ai pas obtenu d'éther double $C^8H^8O^4$, mais bien le composé simple $C^4H^4O^2$, c'est-à-dire de l'*aldéhyde*.

Lorsqu'on chauffe du glycol au bain d'huile à 250° avec trois fois son poids de chlorure de zinc récemment fondu, il se manifeste une réaction très-vive, et des vapeurs abondantes se dégagent. On les reçoit dans un récipient refroidi, dans lequel on trouve, l'opération terminée, deux couches distinctes : une couche oléagineuse, mélange d'hydrogènes carbonés, une couche aqueuse renfermant de l'aldéhyde et un autre produit volatil soluble dans l'eau, bouillant vers 70°, et dont la nature n'est pas encore bien établie.

L'aldéhyde a été isolée et transformée en aldéhyde-ammoniaque réduisant le nitrate d'argent.

Le propylglycol, traité par le chlorure de zinc comme on vient de l'indiquer, a donné de l'aldéhyde propionique bouillant vers 50°.

On sait que dans des réactions de ce genre le chlorure de zinc se comporte comme un agent de déshydratation, en sollicitant la formation de l'eau. L'expérience a donc prouvé qu'en déshydratant les glycols, on obtient des aldéhydes. Si l'on veut considérer les éthers proprement dits comme des alcools déshydratés, les aldéhydes sont les éthers des glycols. Ces relations sont exprimées par les formules suivantes :

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + H^2O^2$$

$$\underset{\text{Propylglycol.}}{C^6H^8O^4} = \underset{\text{Aldéhyde propionique.}}{C^6H^6O^2} + H^2O^2$$

(1) Depuis la publication de ce travail, l'expérience a modifié mes idées relativement au composé dont il s'agit. J'ai acquis la certitude qu'il ne se forme pas dans les conditions qui devraient lui donner naissance et qui sont analogues à celles où se forme l'éther ordinaire. Voici l'expérience que j'ai faite à ce sujet. Du glycol a été traité par une quantité de sodium très-approchée du rapport de 2 équiv. de métal pour 1 équiv. de glycol. On a obtenu ainsi une masse blanche, sèche, renfermant le composé $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4$.—Cette masse a été pulvérisée et traitée par une quantité équivalente de bromure d'éthylène. A 100° la réaction s'est accomplie. Elle a donné naissance à du bromure d'aldéhydène C^4H^3Br et à du glycol, comme l'indique l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2C^4H^4Br^2 = 2C^4H^3Br + \left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2NaBr.$$

Sur l'arbutine et ses métamorphoses, par **M. A. STRECKER** (1).

M. Kawalier a extrait en 1852, des feuilles de la busserole (*Arctostaphylos uva ursi*), une matière amère et cristalline qu'il a nommée *arbutine*, et qui se dédouble sous l'influence de l'émulsine en glycose et en une nouvelle substance cristalline, l'*arctuvine*.

M. Strecker a soumis ces deux substances à un examen approfondi et est arrivé à ce résultat intéressant que l'arctuvine est identique avec l'hydroquinone. On sait que l'hydroquinone a été obtenue par M. Wöhler, par la distillation sèche de l'acide quinique.

Pour préparer l'arbutine, M. Strecker précipite la décoction des feuilles de la busserole par le sous-acétate de plomb, fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers la liqueur et évapore. Les cristaux qui se déposent peu à peu sont purifiés par de nouvelles cristallisations. On peut en représenter la composition par la formule $C^{24}H^{16}O^{14}$. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en glycose et en hydroquinone. On obtient cette dernière substance en agitant avec de l'éther la liqueur aqueuse et acide au sein de laquelle elle s'est formée. La solution éthérée laisse déposer des cristaux incolores solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on les chauffe, ces cristaux fondent et se subliment en lamelles minces et irisées. Leur solution, traitée par le perchlorure de fer, donne une liqueur brune d'où il se dépose bientôt des cristaux d'hydroquinone verte; chauffés avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, les cristaux donnent de la quinone. A l'analyse ils ont donné des nombres qui s'accordent avec la formule $C^{12}H^{6}O^{4}$ qui représente l'hydroquinone. Le dédoublement de l'arbutine en hydroquinone et en sucre s'accomplit en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Arbutine.}}{C^{24}H^{16}O^{14}} + 2HO = \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^{12}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Glycose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

Cette expérience témoigne contre l'expérience du composé $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}O^4$. J'y attache un certain poids; car elle vient à l'encontre de ce que l'analogie et le raisonnement permettaient de prévoir. En effet, de même que le diéthylglycol $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$ existe et ne se résout pas en $C^4H^4O^2$ et en éther $(C^4H^5)^2O^2$, de même le composé $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}O^4$ pourrait exister et ne pas se résoudre en 2 molécules de $C^4H^4O^2$. J'ajouterai qu'il n'est pas étonnant que l'expérience précédente n'ait pas donné naissance à de l'aldéhyde. Ce corps ne peut avoir aucune tendance à se former en présence de matières alcalines qui le détruisent. A. W.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 208. [Nouv. sér., T. XXXII.] Août 1858.

On voit que l'arbutine correspond à la salicine, dont le dédoublement s'effectue dans les mêmes circonstances et de la même manière :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + 2HO = \underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Glycose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}$$

La salicine et l'arbutine, de même que la saligénine et l'hydroquinone, ne diffèrent que par les éléments de C^2H^2. Comme les deux premières substances montrent en même temps une certaine analogie de propriétés, on peut se demander si elle ne seraient pas homologues, ainsi que la saligénine et l'hydroquinone. A ces deux derniers corps, pris comme points de départ, se rattachent en effet un certain nombre de dérivés compris dans les deux séries suivantes :

SÉRIE DE L'HYDROQUINONE.	SÉRIE DE LA SALIGÉNINE.
$C^{24}H^{16}O^{14}$ Arbutine.	$C^{26}H^{18}O^{14}$ Salicine.
$C^{12}H^{6}O^{4}$ Hydroquinone.	$C^{14}H^{8}O^{4}$ Saligénine.
$C^{12}H^{5}ClO^{4}$ Hydroquinone chlorée.	$C^{14}H^{7}ClO^{4}$ Saligénine chlorée.
$C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{4}$ Hydroquinone bichlorée.	$C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{4}$ Saligénine bichlorée.
$C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{4}$ Hydroquinone trichlorée.	$C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}$ Saligénine trichlorée.
$C^{12}H^{4}O^{4}$ Quinone.	$C^{14}H^{6}O^{4}$ Acide salicyleux (hydrure de salicyle).
$C^{12}H^{3}ClO^{4}$ Chloroquinone.	$C^{14}H^{5}ClO^{4}$ Chlorure de salicyle.

L'analogie entre les propriétés des termes correspondants de ces deux séries n'est pas aussi complète qu'on pourrait le désirer, si on voulait les envisager comme homologues. Ainsi la quinone s'éloigne beaucoup par ses propriétés de l'hydrure de salicyle. D'un autre côté, il faut remarquer cependant que ces deux corps prennent naissance dans les mêmes circonstances, le premier avec l'hydroquinone, le second avec la saligénine. La quinone se transforme en hydroquinone sous l'influence des agents réducteurs; l'hydrure de salicyle, traité par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, se transforme, non pas en saligénine, mais en salirétine, produit de transformation de la saligénine.

De l'influence que l'eau pure ou chargée de divers sels exerce à froid sur le sucre de canne, par **M. A. BÉCHAMP** (1).

Voici comment l'auteur résume les résultats de ses expériences :

1° L'eau froide ne fait pas varier le pouvoir rotatoire du sucre de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIV, p. 42. Septembre 1858.

canne, c'est-à-dire ne le transforme pas en sucre de raisin lévogyre.

2° L'eau froide n'agit à la longue sur le sucre de canne que lorsqu'il peut se développer des moisissures : en d'autres termes, la transformation est due à une véritable fermentation et au développement d'un acide consécutivement à la naissance du ferment.

3° L'influence des dissolutions salines est variable non-seulement suivant le genre et l'espèce de sel, mais encore suivant le degré de saturation et de neutralité de ces sels.

4° Les sels qui préviennent la transformation glycosique du sucre de canne sont généralement des sels réputés antiseptiques.

5° Dans tous les cas, une certaine température minimum est nécessaire pour que la transformation s'accomplisse.

Sur la transformation en sucre de divers principes immédiats contenus dans les tissus des animaux invertébrés,
par **M. BERTHELOT** (1).

On sait que les enveloppes des tuniciers sont formées par une substance qui offre la composition de la cellulose, et que M. Berthelot propose de désigner sous le nom de *tunicine*. Cette substance présente vis-à-vis des réactifs une résistance très-supérieure à celle du ligneux le plus cohérent. On peut la faire bouillir pendant plusieurs semaines avec les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sans l'altérer sensiblement. Cependant M. Berthelot a réussi à transformer cette matière en sucre, en opérant de la manière suivante : On délaye la tunicine sèche dans l'acide sulfurique concentré et froid; peu à peu la matière s'y liquéfie sans se colorer sensiblement; on verse alors le liquide goutte à goutte dans 100 fois son poids d'eau bouillante, on fait bouillir pendant 1 heure, on sature par la craie et on évapore. On obtient ainsi un liquide qui réduit énergiquement le tartrate cupropotassique et qui fermente au contact de la levûre.

La chitine elle-même, bien qu'elle renferme de 5 à 7 % d'azote, se transforme en sucre lorsqu'on la soumet au traitement qui vient d'être indiqué.

Action du chlorure d'acétyle sur l'acide tartrique,
par **M. BALLIK** (2).

L'action du chlorure d'acétyle sur l'acide tartrique donne lieu à la formation d'un corps cristallin, acide, plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, très-peu soluble dans l'éther. La solution aqueuse ne précipite ni l'azotate d'argent, ni l'eau de baryte; mais elle donne avec le

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 227. Août 1858.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. XLVII, p. 26.

sous-acétate de plomb un précipité floconneux. En saturant la liqueur par l'eau de baryte et en évaporant, on obtient des cristaux tabulaires. Le carbonate de soude donne aussi avec la substance une combinaison cristalline.

Sur l'acide eugénique, par M. G. WILLIAMS (1).

On sait que l'essence de girofle se dissout presque entièrement dans la potasse, qui se combine à un principe acide que l'on désigne sous le nom d'acide eugénique. D'après les analyses de M. G. Williams, la composition de cet acide est exprimée par la formule $C^{20}H^{12}O^4$ proposée par Gerhardt. L'acide eugénique est par conséquent isomérique avec l'acide cuminique. Il bout à 251°; sa densité à 14° est 1,0684; il se colore par l'ébullition et paraît se décomposer par la distillation. Il forme avec la baryte un sel cristallisable en paillettes nacrées et renfermant $C^{12}H^{11}BaO^4$.

L'hydrogène carboné qui accompagne cet acide dans l'essence de girofle est un isomère de l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$. Il est plus épais que cette essence et ressemble beaucoup aux essences de cubèbe et de copahu. Il bout à 251°. Sa densité à 14° est 0,9016. Il exige, pour se dissoudre, 25 à 30 parties d'alcool.

Sur la murexide, par M. BEILSTEIN (2).

MM. Liebig et Wöhler avaient envisagé comme une substance analogue aux amides la murexide découverte par Scheele et désignée par Prout sous le nom de purpurate d'ammoniaque. M. Beilstein revient à l'opinion de Prout déjà soutenue antérieurement par M. Fritzsche et que Gmelin avait adoptée. Il fait voir l'exactitude de la formule $C^{16}H^8Az^6O^{12} = C^{16}H^5Az^5O^{12}AzH^3$, proposée par Gmelin pour la murexide. Cette formule exprime d'une manière satisfaisante la formation de ce corps par l'uramile et l'oxyde de mercure :

$$\underset{\text{Uramile.}}{2C^8H^5Az^3O^6} + 2O = \underset{\text{Murexide.}}{C^{16}H^8Az^6O^{12}} + 2HO$$

La réaction observée par Gmelin de l'ammoniaque sur l'alloxantine est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Alloxamine.}}{C^{16}H^4Az^4O^{14}} + 2AzH^3 = \underset{\text{Murexide.}}{C^{16}H^8Az^6O^{12}} + 2HO$$

(1) *Chemical Gazette*, 1858, p. 170. Et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 248. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 176. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

L'auteur envisage la murexide comme du purpurate acide d'ammoniaque; d'après lui, l'acide purpurique est un acide bibasique qui peut former deux séries de sels, des sels neutres et des sels acides. Les derniers sont les plus faciles à obtenir. Ils sont généralement peu solubles, et on les prépare par double décomposition en ajoutant à une solution de murexide un sel soluble, tel que le nitrate de soude, le chlorure de baryum, le nitrate d'argent, etc. C'est ainsi que l'auteur a obtenu les sels suivants qu'il a analysés :

Purpurate acide de potasse	$C^{16}H^4KAz^5O^{12}$	
Purpurate acide de soude	$C^{16}H^4NaAz^5O^{12}$	sel rouge peu soluble.
Purpurate acide de baryte	$C^{16}H^4BaAz^5O^{12}$	précipité vert foncé.
Purpurate neutre de chaux	$C^{16}H^3Ca^2Az^5O^{12}$	précipité cristallin, vert foncé.
Purpurate acide d'argent	$C^{16}H^4AgAz^5O^{12}$	(Fritzsche).
Purpurate neutre d'argent	$C^{16}H^3Ag^2Az^5O^{12}$	précipité brun rouge.
Purpurate d'argent basique	$C^{16}H^3Ag^2Az^5O^{12} + 4AgO$	précipité violet foncé.

L'auteur démontre l'identité de l'uramile et de la murexane, produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la murexide.

La composition de ces deux substances est représentée par la formule $C^8H^5Az^3O^6$.

Nouvelles combinaisons de fluorure de silicium, par **M. KNOP** (1).

On sait que le gaz fluosilicique se dissout abondamment dans l'alcool absolu. La liqueur obtenue a été envisagée jusqu'ici comme une simple solution du gaz dans l'alcool. M. Knop démontre que le fluorure de silicium réagit sur l'alcool comme il réagit sur l'eau. C'est une nouvelle preuve à l'appui de ce point de doctrine, si bien établi aujourd'hui, de la similitude de la constitution moléculaire de l'eau et de l'alcool.

L'alcool se sature de fluorure de silicium avec la plus grande facilité on obtient un liquide très-acide qui peut remplacer dans beaucoup de cas la solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique. Il renferme en effet de l'acide hydrofluosilicique mélangé à un éther de l'acide silicique. Du moins, c'est là la conclusion qui paraît ressortir des expériences de M. Knop, qui ne l'a pas formulée clairement. Il admet qu'il se forme deux éthers par l'action du gaz fluosilicique sur l'alcool, un éther silicique et un éther fluosilicique acide, combinaison impossible qu'il formule :

$$Si^2H^3Fl^9 \left\{ \begin{array}{l} 3HO \\ 3C^4H^5O. \end{array} \right.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 41.

Voici comment il convient d'interpréter la réaction étudiée par M. Knop :

$$3SiFl^3 + 3H^2O^2 = \underset{\text{Acide hydrofluosilicic.}}{Si^2H^3Fl^9} + \underset{\text{Acide silicique hydraté.}}{SiH^4O^6}.$$

$$3SiFl^3 + 3C^4H^6O^2 = \underset{\text{Acide hydrofluosilicique.}}{Si^2H^3Fl^9} + \underset{\text{Silicate d'éthyle.}}{Si(C^4H^5)^3O^6}.$$

On peut prouver que la solution alcoolique de gaz fluosilicique renferme de l'acide hydrofluosilicique en la traitant par diverses substances avec lesquelles cet acide peut se combiner. Telles sont, d'après M. Knop, l'urée, l'aniline, l'ammoniaque. Le fluosilicate d'urée $Si^2H^3Fl^9,3C^2H^4Az^2O^2$ forme de grands cristaux incolores, transparents, déliquescents, très-acides.

Une autre combinaison d'urée et d'acide hydrofluosilicique renferme deux fois plus d'urée que la précédente ($Si^2H^3Fl^9,6C^2H^4Az^2O^2$). Elle s'en distingue par son peu de solubilité dans l'alcool absolu.

Le fluosilicate d'aniline $Si^2H^3Fl^9,3C^{12}H^7Az$ se précipite lorsqu'on traite par l'aniline la solution alcoolique de fluorure de silicium, étendue de 20 fois son volume d'alcool absolu ou d'éther. C'est une poudre blanche nacrée, inaltérable à l'air, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, très-soluble dans l'eau.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool ammoniacal à la solution de fluorure de silicium dans l'alcool, préalablement étendue d'alcool absolu, on obtient un précipité gélatineux de fluorure double de silicium et d'ammonium.

Préparation de l'acide cyanique et de l'ammélide avec l'urée,
par **M. WELTZIEN** (1).

Lorsqu'on chauffe doucement un mélange d'urée et d'acide phosphorique anhydre, il se dégage de l'acide cyanique que l'on peut condenser dans des récipients refroidis. Une portion de cet acide se transforme en cyamélide.

L'ammoniaque reste combinée à l'acide phosphorique ; il se forme en même temps comme produit accessoire une petite quantité d'une substance cristallisable en prismes soyeux, anhydres, et plus solubles dans l'eau que l'acide cyanurique.

Une autre portion de l'urée éprouve, dans la même réaction, une décomposition particulière ; il se sépare de l'eau et de l'ammoniaque

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 219. [Nouv. sér., T. XXXI. Août 1858.

et il se forme de l'ammélide. Voici, d'après M. Weltzien, les équations qui expriment ces décompositions :

$$Az\left\{\begin{array}{l} Az\left\{\begin{array}{l}(C^2O^2)'' \\ H^2\end{array}\right. \\ H \\ H\end{array}\right. = AzH^3 + \underset{\text{Acide cyanique.}}{Az\left\{\begin{array}{l}(C^2O^2)'' \\ H\end{array}\right.}$$

Urée.

$$3Az\left\{\begin{array}{l}(C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2\end{array}\right. = Az^3\left\{\begin{array}{l}(C^2O^2)''H \\ (C^2O^2)''H \\ (C^2Az)\,H^2\end{array}\right. + 2AzH^3 + H^2O^2$$

Urée. Ammélide.

Sur une nouvelle base obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle, par M. MAXWELL SIMPSON (1).

M. Simpson a annoncé antérieurement que l'action de l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle donnait naissance à un sel renfermant $C^{12}H^{10}Br^6AzCl$; il en avait représenté la constitution par la formule :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^6H^5Br \\ C^6H^5Br\end{array}\right\}Cl.$$

Il s'est assuré depuis que la base correspondante ne contient pas d'oxygène, mais renferme un équivalent d'hydrogène capable d'être remplacé par un radical organique.

La formule précédente ne s'accordant pas avec ces nouveaux faits, doit être remplacée par la suivante :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H^2\end{array}\right\}Cl$$

et la formation de la base s'explique ainsi :

$$C^6H^5Br^3 + AzH^3 = AzH^4Br + C^6H^4Br^2$$

$$2(C^6H^4Br^2) + 3(AzH^3) = Az\left\{\begin{array}{l}C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H\end{array}\right. + 2(AzH^4Br).$$

Le poids atomique du nouveau corps a été fixé au moyen du chloroplatinate, dont les analyses s'accordent parfaitement avec la formule :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H^2\end{array}\right\}Cl + PtCl^2$$

et font de ce composé le chlorure de dibromallylammonium.

La potasse précipite de la solution de ce sel une huile dense qui est

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 270. Août 1858.

la base elle-même et dont l'analyse a conduit exactement à la formule :

$$Az \begin{cases} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{cases}$$

Cet alcaloïde n'a pas une grande tendance à former des sels cristallisables.

Quand on le traite par l'iodure d'éthyle, dans des tubes scellés, une huile épaisse se précipite au fond du liquide ; si on dissout ce corps dans l'eau et qu'on précipite la solution par la potasse, il se sépare encore une huile lourde qui est la base éthylée correspondante $Az^2 \begin{cases} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ C^4H^5 \end{cases}$ et que l'auteur propose de nommer, d'après sa constitution, *éthyl-dibrom-allylammoniaque.*

Cette base est douée d'une saveur piquante et d'une odeur alliacée ; elle est plus forte que la précédente : elle bleuit le tournesol et précipite l'oxyde de cuivre.

En chauffant avec de l'ammoniaque le bromure de propylène bromé isomérique avec le tribromure d'allyle, M. Simpson n'a pas observé la réaction que donne ce dernier corps.

Action de l'ammoniaque sur le glyoxal, par **M. H. DEBUS** (1).

On sait que lorsque l'alcool s'oxyde lentement sous l'influence de l'acide nitrique, il se forme, indépendamment de quelques autres substances, du glyoxal ($C^2H^2O^2$) et de l'acide glyoxylique ($C^2H^4O^4$) (2), produits que l'auteur a décrits dans de précédents mémoires. Il fait connaître dans le présent travail les résultats importants qu'il a obtenus en étudiant l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal.

Lorsqu'on chauffe une solution sirupeuse de glyoxal à 60 ou 70° et qu'on y ajoute 3 fois son volume d'une solution chaude et concentrée d'ammoniaque, la liqueur brunit, et il se manifeste une légère effervescence. Au bout de quelques minutes, il se sépare de petits cristaux. On maintient la liqueur à 60 ou 70° jusqu'à ce que la quantité de ces cristaux n'augmente plus. On les jette ensuite sur un filtre, on les lave à l'eau froide, on les dissout dans l'acide chlorhydrique très-étendu, on traite par le charbon animal, et on filtre. L'ammoniaque étendue ajoutée par petites portions à la liqueur filtrée, en sépare une poudre formée par de petits cristaux incolores. Cette substance est une nouvelle base, la *glycosine.*

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, T. CVII, p. 199. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.
(2) C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

A l'état de pureté, elle constitue une poudre légère, formée par des prismes tronqués et striés. Lorsqu'on la pulvérise, elle devient tellement électrique que la plus grande partie est projetée hors du mortier. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise sans fondre, et sans laisser de résidu. On peut la sublimer entre deux verres de montre. On l'obtient ainsi en magnifiques aiguilles.

La glycosine est sans odeur et sans saveur. Presque insoluble dans l'eau froide, elle ne se dissout que fort peu dans l'eau bouillante. Les acides chlorhydrique et acétique la dissolvent avec la plus grande facilité. La solution chlorhydrique concentrée au bain-marie donne de beaux et gros cristaux de chlorhydrate de glycosine. De cette solution, la potasse, l'ammoniaque et l'eau de chaux précipitent la glycosine sous forme d'une poudre cristalline. L'oxalate d'ammoniaque y forme bientôt, surtout lorsqu'on agite, un précipité grenu d'oxalate de glycosine. L'iodure de potassium et le sesquichlorure de fer ne la précipitent pas. Le chlorure cuivrique y forme un dépôt vert cristallin, le sublimé en précipite immédiatement une poudre dense cristalline.

La composition de la glycosine est représentée par la formule $C^6H^6Az^4$ confirmée par l'analyse du sel de platine $C^6H^6Az^4 + 2(HCl, PtCl^3)$ qui se présente sous la forme d'un précipité jaune cristallin.

La formation de la glycosine par le glyoxal et l'ammoniaque est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{3(C^2H^2O^2)} + 4AzH^3 = C^6H^6Az^4 + 6H^2O$$

Le glyoxal possède quelques-unes des propriétés qui caractérisent les aldéhydes. La transformation qu'il éprouve par l'action de l'ammoniaque le rapproche également de cette classe de corps. On se rappelle que l'ammoniaque transforme l'esssence d'amandes amères en amarine, l'acétone en acétonine. Ces réactions sont analogues à celle qui donne naissance à la glycosine.

$$\underset{\text{Hydrure de benzoyle.}}{3(C^7H^6O)} + 2AzH^3 = \underset{\text{Amarine.}}{C^{21}H^{18}Az^2} + 3H^2O$$

$$\underset{\text{Acétone.}}{3(C^3H^6O)} + 2AzH^3 = \underset{\text{Acétonine.}}{C^9H^{18}Az^2} + 3H^2O$$

Ce qu'il y a d'intéressant dans la formation de la glycosine, c'est que les 4 équivalents d'ammoniaque portent tout leur azote à une seule molécule de glycosine. La constitution de cette base peut être exprimée par la formule suivante :

$$Az^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix} \right.$$

dans laquelle le radical C^3H^3 prend la place de 4 at. d'hydrogène.

Nous ferons observer qu'elle offre cette particularité de ne saturer que 2 équivalents d'acide, quoiqu'elle soit formée par la condensation de 4 équivalents d'ammoniaque. C'est une base d'acide.

La glycosine n'est pas le seul produit de l'action de l'ammoniaque sur le glyoxal. Le produit principal de cette réaction est une base que M. Debus nomme *glyoxaline*, et dont il représente la composition par la formule $C^3H^4Az^2$. — Pour l'isoler, on évapore en consistance sirupeuse l'eau mère brune d'où la glycosine s'est déposée, et on la mêle avec 2 fois son volume d'une solution tiède et saturée d'acide oxalique. Il se dépose bientôt une grande quantité de beaux cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations et qui constitue l'oxalate acide de glyoxaline. Ce sel forme des prismes incolores beaucoup plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Les cristaux fondent sur la lame de platine et se volatilisent en fumée blanche. Leur composition est représentée par la formule $C^5H^6Az^2O^4 = C^3H^4Az^2,C^2H^2O^4$.

Pour préparer la glyoxaline, on fait digérer à chaud la solution de l'oxalate avec de la craie, on filtre et on évapore. La base isolée cristallise difficilement et se sépare d'une solution sirupeuse en cristaux disposés en faisceaux concentriques. Elle fond facilement et se volatilise à une température élevée, en répandant une faible odeur de poisson. A l'air libre, elle tombe en déliquescence. La solution aqueuse brunit le papier de curcuma et bleuit le papier rouge de tournesol. Elle neutralise les acides énergiques et précipite les chlorures ferrique et cuivrique et le nitrate d'argent.

Le chlorhydrate double de glyoxaline et de platine renferme $C^3H^4Az^2$, $HCl,PtCl^2$.

L'eau mère brune d'où l'oxalate acide de glyoxaline s'est déposé renferme de l'acide formique.

Cette base prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{2(C^2H^2O^2)} + 2AzH^3 = \underset{\text{Glyoxaline.}}{C^3H^4Az^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + 2H^2O.$$

D'après sa composition, elle serait homologue avec la cinnamine.

Recherches sur les alcalis de la noix vomique, par M. P. SCHUTZENBERGER (1).

On sait, d'après les recherches de M. Denoix, que la noix vomique contient, outre la strychnine et la brucine, un troisième alcaloïde, l'igasurine.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIV, p. 65. Septembre 1857.

L'auteur de ce travail, voulant étudier l'igasurine, n'a pu lui trouver une composition constante, et annonce qu'il est parvenu à en retirer 9 alcaloïdes différents.

Il les sépare en utilisant leur différence de solubilité dans l'eau chaude et le temps qu'ils mettent à cristalliser pendant le refroidissement de la vapeur.

Chacun a été soumis à deux analyses. La deuxième a été faite sur le produit recristallisé ; mais ces alcalis n'ont été que fort peu étudiés, leurs caractères sont à peine indiqués, aucun de leurs sels n'est décrit, et les formules que l'auteur leur assigne reposent sur des données analytiques tout à fait insuffisantes. Ces résultats ne doivent donc être admis qu'avec une grande réserve, et il est fort à désirer que l'auteur complète et rectifie au besoin ces premières recherches.

Voici le tableau des neuf bases avec leurs formule :

Strychnine,	$C^{42}H^{22}Az^2O^4$	
Brucine,	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$	+ 8Aq.
Igasurines. 1°	— $C^{44}H^{26}Az^2O^8$	+ 6Aq, très-peu soluble.
2°	— $C^{36}H^{24}Az^2O^{14}$	+ 6Aq, peu soluble.
3°	— $C^{36}H^{24}Az^2O^8$	+ 6Aq, assez soluble.
4°	— $C^{34}A^{32}Az^2O^{16}$	+ 6Aq, assez soluble.
5°	— $C^{36}H^{26}Az^2O^8$	+ 6Aq, soluble.
6°	— $C^{42}H^{30}Az^2O^8$	+ 6 ou 8Aq ? soluble.
7°	— $C^{42}H^{28}Az^2O^{12}$	+ 6Aq, peu soluble.
8°	— $C^{42}H^{26}Az^2O^{12}$	+ 4Aq, assez soluble.
9°	— $C^{42}H^{26}Az^2O^{14}$	+ 8Aq, soluble.
Oxy-igasurine,	$C^{42}H^{30}Az^2O^{18}$.	

L'auteur les considère comme des produits de transformations successives sous l'influence oxydante des forces vitales, et n'hésite pas à dire qu'en continuant ses recherches il aurait pu en trouver davantage. Tant pis.

Action de l'acide sulfurique sur la quinine et sur la cinchonine,
par M. SCHUTZENBERGER (1).

M. Schützenberger a étudié des combinaisons que la quinine et la cinchonine forment quand on les traite par l'acide sulfurique fumant, et il a obtenu des acides solides incristallisables, solubles en toutes proportions dans l'eau, et solubles dans l'alcool.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 235. Août 1858.

Il en représente la composition par les formules :

$$C^{10}H^{28}Az^2O^3,SO^3HO$$
$$C^{40}H^{23}Az^2O,SO^3HO$$

qui ne diffèrent de celles des sulfates basiques de quinine et de cinchonine que par un équivalent d'eau en moins.

Ces formules ne nous paraissent pas vraisemblables.

Note sur les dérivés benzoïques de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine, par M. SCHUTZENBERGER (1).

La cinchonine sèche, traitée par du chlorure de benzoyle, s'y dissout avec changement de température : si l'on chauffe quelques instants le mélange, il se prend en une masse cristalline de monochlorhydrate de benzoylcinchonine.

$$C^{40}H^{24}Az^2O^2 + C^{14}H^5O^2Cl = C^{40}H^{23}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2,HCl.$$

En saturant par l'ammoniaque, il se forme un précipité résineux blanc qui se réunit en une masse molle durcissant après refroidissement. Ce corps est basique et représente la cinchonine, dont un équivalent d'hydrogène est remplacé par du benzoyle. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et incristallisable.

La quinine séchée à 130° se dissout également avec développement de chaleur dans le chlorure de benzoyle ; on retire du mélange une base dans les mêmes circonstances que précédemment ; elle renferme $C^{40}H^{23}(C^4H^5O^2)Az^2O^4$ et possède une composition et des propriétés analogues à celles de la base dérivée de la cinchonine.

L'action du chlorure d'acétyle sur la cinchonine et sur la quinine donne lieu à des dérivés acétyliques analogues aux précédents.

La strychnine, placée dans les mêmes conditions, s'attaque aussi ; mais il se produit un corps neutre, solide, incolore, peu amer, très-soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther.

Strychnine. . . . . $C^{42}H^{22}Az^2O^4$

Strychnine traitée par le chlorure de benzoyle $C^{42}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^4$.

Sur le valérianate d'atropine cristallisé, par M. Hermann CALLMANN (2).

Le valérianate d'atropine s'obtient cristallisé dans des formes dérivées du système rhomboïdal ; les faces des cristaux sont très-brillantes.

A 20°, ces cristaux se ramollissent ; ils se liquéfient à 32° ; l'air et la

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 233. Août 1858.
(2) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 417. Septembre 1858.

lumière les colorent ; l'acide carbonique les décompose partiellement.

Ils sont très-solubles dans l'eau, mais se dissolvent moins bien dans l'acool et surtout dans l'éther.

Leur composition se représente par la formule :

$$C^{10}H^{9}O^{3},C^{34}H^{23}AzO^{6} + 2HO.$$

Sur la décoloration de la solution d'indigo par les sulfites acides, par **M. SCHOENBEIN** (1).

L'acide sulfureux et les sulfites neutres n'agissent que faiblement sur la solution sulfurique d'indigo. Les sulfites acides, au contraire, la décolorent énergiquement. Ainsi, le sulfite acide d'ammoniaque obtenu en sursaturant par l'acide sulfureux aqueux une solution d'ammoniaque, décolore immédiatement la teinture d'indigo qu'on y verse, et donne avec elle une liqueur brun jaune par transparence, et rouge cuivre par réflexion. Le sulfite de cuivre paraît agir avec plus d'énergie que les autres sulfites et d'une manière particulière.

La coloration reparaît lorsqu'on ajoute à la liqueur divers agents, tels que les acides forts, les alcalis, l'eau en grande masse, l'alcool et l'esprit de bois, l'essence d'amandes amères, le chlore, le brome, l'iode, les hypochlorites et l'hydrogène sulfuré; enfin l'élévation et l'abaissement de la température font reparaître cette coloration. Les faits précédents prouvent que la décoloration produite par les sulfites acides ne résulte ni d'une destruction ni d'une réduction de la matière colorante.

Sur la matière colorante du vin, par **M. GLÉNARD** (2).

L'auteur a extrait du vin rouge une matière colorante qu'il nomme *œnoline* et dont il représente la composition par la formule $C^{20}H^{10}O^{10}$.

Recherches sur l'assimilation du carbone par les feuilles des végétaux, par **M. E. CORENWINDER** (3).

Les végétaux exposés à l'ombre exhalent presque tous, dans les premiers temps de leur développement, une petite quantité d'acide carbonique.

Le plus souvent cette exhalation cesse dans l'âge adulte, quelquefois cependant elle persiste.

Les plantes puisent dans l'atmosphère non pas une faible portion,

(1) *Poggendorff's Annalen*. T. CIV, p. 300. Juin 1858.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 268. Août 1858.

(3) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 483. Septembre 1858.

mais la majeure partie du carbone qui est nécessaire à leur développement.

La quantité d'acide carbonique décomposée pendant le jour au soleil est beaucoup supérieure à celle qui est exhalée pendant la nuit; car il suffit de trente minutes d'insolation pour que l'équilibre soit rétabli.

Sur l'emploi de l'oxyde de carbone pour déterminer les proportions d'oxygène du sang, par **M. Claude BERNARD** (1).

Dans le cours des remarquables recherches qu'il exécute sur la richesse du sang glandulaire en oxygène, recherches qui ne sont pas de notre ressort, M. Claude Bernard utilise, pour doser cet oxygène, une curieuse observation dont il est l'auteur. En étudiant l'action toxique de l'oxyde de carbone, il a été amené à reconnaître que ce gaz empoisonne rapidement les animaux, parce qu'il déplace instantanément l'oxygène des globules du sang et ne peut plus ultérieurement être déplacé par l'oxygène de l'air. D'où il suit qu'une fois atteints par l'oxyde de carbone, privés de l'oxygène qu'ils renfermaient, et incapables d'en absorber de nouvelles quantités, les globules du sang ne sont plus que des corps inertes, paralysés et tout à fait impropres à la vie. L'action toxique de l'oxyde de carbone résulte donc d'une affinité toute spéciale de ce gaz pour les globules du sang.

De cette observation est née la méthode suivante pour le dosage de l'oxygène du sang : on aspire le sang d'un animal au moyen d'une seringue, on l'introduit rapidement à l'aide d'une canule courbe dans un tube gradué placé sur le mercure, et partiellement empli d'oxyde de carbone; on l'agite pour empêcher la coagulation, et on le place dans une étuve chauffée à 40° environ, où on l'abandonne plusieurs heures, en ayant soin d'agiter deux ou trois fois. L'oxyde de carbone déplace l'oxygène volume à volume, et l'on procède à l'analyse par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en absorbant l'acide carbonique par la potasse, l'oxygène par l'acide pyrogallique, et en faisant brûler l'oxyde de carbone avec de l'oxygène dans l'eudiomètre.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 393. Septembre 1858.

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la détermination, par le calcul des densités, des gaz et des corps solides à l'état de dissolution, par **M. HUGO SCHIFF** (1).

Il existe évidemment une relation intime entre la densité d'une solution et la quantité de la substance dissoute. M. Hugo Schiff s'est proposé de trouver pour une substance donnée une expression pour cette relation entre la densité et la proportion en centièmes de la matière en solution. Il est évident que ce problème ne saurait être résolu *à priori*. On ne peut l'aborder qu'en s'appuyant sur l'expérience, et il est nécessaire de déterminer pour chaque substance particulière la densité de quelques solutions de cette substance à divers degrés de concentration. Supposons que les quantités de matière dissoute, exprimées en centièmes, représentent les abscisses, que les densités trouvées représentent les ordonnées, nous pouvons nous demander d'après quelles lois il sera possible de tracer la marche de la courbe parabolique entre les points déterminés empiriquement.

Si à une augmentation donnée de la substance dissoute correspondait un accroissement ou une diminution proportionnelle de la densité, il est clair que l'on pourrait représenter la relation entre la densité D et la proportion en centièmes p par une expression de la forme générale :

$$D = a \pm bp.$$

dans laquelle a et b seraient des constantes déterminées par l'expérience. Mais, dans la plus grande partie des cas, la loi dont il s'agit ne peut être exprimée sous une forme aussi simple; il faut alors la représenter par la formule générale :

$$D = a \pm bp \pm cp^2 \pm dp^3 \ldots.$$

Après avoir déterminé par l'expérience les constantes a, b, c, d..... on pourra, connaissant la proportion de la matière dissoute, calculer à l'aide de cette formule la densité de la solution.

Tels sont les principes sur lesquels l'auteur s'appuie pour déterminer par le calcul les densités des dissolutions des gaz et des corps solides. Quant aux nombreux détails numériques que contient son Mémoire et qui ne sont pas de nature à être reproduits en abrégé, nous renvoyons le lecteur au travail original.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 293. [Nouv. sér., T. XXXI.] Septembre 1858.

CHIMIE MINÉRALE

Recherches sur le sulfure de carbone, par **M. SCHLAGDENHAUFFEN** (1).

Dans une thèse présentée à la Faculté des sciences de Nancy, M. Schlagdenhauffen a étudié l'action du sulfure de carbone sur un grand nombre de composés; c'est généralement en opérant sous pression qu'ont été faites ses expériences.

La réaction qui lui a servi de point de départ, et à laquelle peuvent se rapporter presque tous les faits qu'il a signalés, est celle-ci : lorsqu'on chauffe à 140° ou 160° dans un tube scellé de l'eau avec du sulfure de carbone, une double décomposition a lieu, et l'on a

$$CS^2 + HO = CO^2 + HS.$$

Si à l'eau on substitue des oxydes métalliques, la même décomposition a lieu, et l'on obtient des sulfures. Lorsqu'au lieu d'opérer en vases clos, on fait passer sur les oxydes placés dans un tube rouge la vapeur de sulfure de carbone, ces sulfures s'obtiennent à l'état cristallisé; on peut préparer ainsi la stibine, la galène et la piryte cubique.

En traitant par le sulfure de carbone les solutions de méthylate, d'éthylate, d'amylate de potasse, l'auteur a pu effectuer directement la combinaison de ces corps avec le sulfure de carbone.

L'ammoniaque alcoolique et le sulfure de carbone chauffés dans un tube donnent de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfocyanhydrique.

$$2CS^2 + AzH^5 = C^2AzHS^2 + 2HS.$$

M. Schlagdenhauffen envisage l'acide sulfocyanhydrique comme

$$Az\left\{\begin{matrix} CS \\ CS \\ H \end{matrix}\right.$$

Si à l'ammoniaque on substitue l'éthylamine, on obtient de même de l'éther sulfocyanhydrique.

$$2CS^2 + AzH^3 = C^2AzC^4H^5S^2 + 2HS.$$

Les amides traitées de la même façon donnent l'acide correspondant, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfocyanhydrique.

$$\underset{\text{Acétamide.}}{2CS^2 + C^4H^3(AzH^2)O^2} + 2HO = \underset{\text{Acide sulfocyanhydrique.}}{C^2AzHS^2} + C^4H^4O^4 + 2HS.$$

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e sér., T. XXXIV, p. 175. Sept. 1858.

Si l'amide est employée en solution alcoolique, l'éther correspondant se substitue à l'acide.

Les acides chromique, manganique, molybdique, tungstique, etc., sont réduits par le sulfure de carbone sous pression à des états inférieurs d'oxydation; les acides arsénieux et arséniques libres ou combinés sont rapidement transformés en sulfures.

L'acide iodique est transformé en acide iodhydrique avec dépôt de soufre; l'acide bromique subit une métamorphose analogue. L'acide azotique dirigé en vapeurs dans un tube, en même temps que du sulfure de carbone, oxyde celui-ci; mais si, au lieu d'agir ainsi, on fait passer la vapeur de sulfure sur un nitrate fondu, le salpêtre par exemple, il y a formation de sulfocyanure de potassium et de sulfate de potasse, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique et des vapeurs rutilantes. La réaction est la même avec les nitrites; chauffés dans des tubes scellés avec du sulfure de carbone, ils donnent des sulfocyanures, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

Les composés nitrés organiques sont, dans les mêmes circonstances, réduits par l'hydrogène sulfuré naissant; c'est ainsi que la nitrobenzine donne de l'aniline, la nitronaphtaline de la naphtylamine, l'acide picrique de l'acide picramique, etc.

Enfin les cyanates traités par le sulfure de carbone se transforment en sulfocyanures avec dégagement d'acide carbonique.

$$C^2AzO,KO + CS^2 = CO^2 + C^2AzKS^2.$$

Production du minium par voie humide, par **M. C. F. SCHOENBEIN** (1).

Si l'on met dans un matras, avec de l'ammoniaque aqueuse, du plomb précipité par le zinc et soigneusement lavé, en ayant soin que le liquide ne couvre pas entièrement le métal, et si l'on agite de temps à autre le matras, on obtient assez rapidement une poudre jaune rouge, qui peut se séparer du plomb par lévigation, et qui n'est autre chose que du minium mêlé d'un peu de carbonate de plomb.

Les quantités relatives de minium et de carbonate qui se forment paraissent dépendre de l'état de division du plomb employé. Quelquefois l'oxyde formé est presque blanc.

Sur le fluorure de niobium, par **M. H. ROSE** (2).

L'hydrate d'acide niobique se dissout facilement dans l'acide fluor-

(1) *Verhandl. der naturforschenden Gesellschaft in Basel.—Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 323. Nos 13 et 14. Voir aussi un Mémoire de H. Levol, inséré dans les *Annales de Physique et de Chimie* 3e sér., T. XLII, p. 196.

(2) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 581. Août 1858.

hydrique aqueux. Cette solution forme, avec les fluorures alcalins, des combinaisons cristallisées. M. H. Rose a remarqué que ces fluorures doubles avaient une certaine tendance à se combiner eux-mêmes avec les fluorhydrates de fluorures alcalins.

Fluorure double de potassium et de niobium. Lorsqu'on ajoute du carbonate de potasse à la solution de l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique, il se forme un précipité volumineux qui diminue à mesure que l'on ajoute du carbonate. Lorsqu'on chauffe la liqueur presque neutralisée tout se dissout, à peu de chose près. La liqueur, filtrée à travers un entonnoir en argent et abandonnée à une basse température, laisse déposer une croûte cristalline de fluorure double essentiellement formé de $KFl + NbFl^2$. Ce sel rougit le tournesol; il fond à une douce chaleur ; mais lorsqu'on le chauffe fortement, il devient infusible et bleuit.

L'eau mère d'où il s'était déposé ayant été évaporée, il s'en est séparé des cristaux renfermant $4KFl + 3NbFl^2$, qui étaient probablement un mélange du sel précédent avec du fluorure de potassium.

Le fluorure double de potassium et de niobium se combine au fluorhydrate de fluorure de potassium pour former des cristaux renfermant $KFl,NbFl^2 + KFl,HFl$.

Fluorure double de sodium et de niobium. On prépare ce sel comme le précédent. Il est plus complexe dans sa composition, car il renferme $3NaFl + NbFl^2 + HFl$, et on peut l'envisager comme formé de

$$[2NaFl + NbFl^2] + [NaFl + HFl].$$

L'eau mère d'où ce sel s'était déposé ayant été évaporée, on a obtenu des cristaux renfermant $[Na,Fl + NbFl^2] + [NaFl + HFl]$, et enfin une dernière cristallisation essentiellement formée de $NaFl + NbFl^2$.

Sur les cyanures argentico-alcalins, par **M. Samuel BAUP** (1).

L'auteur rectifie plusieurs assertions concernant les propriétés du cyanure d'argent et de potassium $KCy + AgCy$.

Le sel, au lieu de se dissoudre dans 8 parties d'eau, n'en exige que 4,7 à 15° et 4 à 20°.

C'est à tort qu'on lui avait attribué la propriété de noircir comme le chlorure d'argent; il reste tout à fait incolore quand on le maintient exposé au soleil, et il ne tache pas le papier et la peau comme plusieurs sels d'argent.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LIII, p. 462. Août 1858.

Le cyanure d'argent lui-même reste sans altération sous l'influence des rayons solaires.

Indépendamment de ce sel qui cristallise en tables hexagonales, et qui est anhydre, on avait admis l'existence d'un cyanure double hydraté affectant la forme de rhomboèdres (1); ce sel hydraté n'existe pas. Toutes les fois que la potasse est pure, le premier prend seul naissance, et chaque fois que le second se forme, c'est que les substances employées dans la préparation du cyanure double contenaient de la soude. Le sel rhomboédrique dont il s'agit est en effet un cyanure plus complexe renfermant 3 (KCy, AgCy) + NaCy, AgCy.

Enfin, M. Baup annonce l'existence du cyanure double d'argent et de sodium NaCy, AgCy correspondant au cyanure de potassium et d'argent ; il l'obtient en fondant un équivalent de cyanure jaune avec un demi-équivalent de carbonate de soude, et saturant le cyanure obtenu avec du cyanure d'argent.

Solubilité du sulfate de plomb dans une solution aqueuse d'hyposulfite de soude, par **M. Julius LOEVE** (2).

Le sulfate de plomb se dissout à froid dans une solution concentrée d'hyposulfite de soude ; à chaud la dissolution est plus rapide ; mais à l'ébullition il se sépare un peu de sulfure de plomb, ce qui a lieu aussi à la longue par l'action de l'air.

La dissolution du sulfate de plomb est due à une double décomposition ; il se forme du sulfate de soude et de l'hyposulfite de plomb qui, en se combinant avec l'hyposulfite de soude, donne lieu à un sel double soluble.

Combinaison des peroxydes métalliques avec les acides, par **M. SCHOENBEIN** (3).

M. Schönbein décrit dans ce Mémoire quelques combinaisons qu'il a obtenues entre divers acides et les peroxydes métalliques, tels que le peroxyde de plomb, le peroxyde de manganèse et le peroxyde d'argent.

Lorsqu'on agite du minium en poudre fine avec de l'acide acétique concentré, on obtient une liqueur limpide qui renferme en dissolution environ 9 pour cent de minium. L'acide sulfurique en précipite du sulfate de plomb ; la liqueur filtrée renferme une combinaison d'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. XXXIV, p. 153. — Bouilhet.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 348. Nos 13 et 14.

(3) *Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel.* — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 315. Nos 13 et 14.

acétique avec le peroxyde de plomb, qu'on peut en séparer par la potasse ou l'ammoniaque. Cet acétate de peroxyde ne paraît stable qu'à une très-basse température. A la température ordinaire, et plus rapidement encore à chaud, il se décompose en déposant du peroxyde de plomb. Il est doué de propriétés oxydantes énergiques et comparables à celles de l'ozone libre. Indépendamment de l'acétate de peroxyde de plomb, M. Schönbein décrit l'acétate de peroxyde de manganèse qu'il obtient en décomposant l'acétate de peroxyde de plomb par une solution de sulfate de manganèse, le phosphate de peroxyde de plomb, préparé en agitant du minium avec de l'acide phosphorique concentré, l'arséniate de peroxyde de plomb obtenu de la même manière, ainsi que le tartrate de peroxyde de plomb.

Le peroxyde d'argent lui-même se dissout dans l'acide nitrique, auquel il communique une couleur brune intense. Cette solution est décomposée par une grande quantité d'eau, qui en sépare du peroxyde d'argent noir AgO^3.

Sur la réduction du bichlorure d'iridium [$IrCl^2$] **en chlorures inférieurs**, par **M. H. CLAUS** (1).

MM. Wöhler et Mucklé ayant observé que le cyanure de potassium réduit facilement le chlorure double iridico-ammonique en sesquichlorure d'iridium soluble, M. Claus a cherché à opérer cette réduction par d'autres agents. D'après lui le sulfocyanure de potassium réduit le bichlorure d'iridium ou le chlorure iridico-ammonique en sesquichlorure qui se dissout avec une couleur vert olive. Il se forme en même temps de l'acide sulfocyanhydrique et des produits de décomposition de cet acide.

Le meilleur moyen de réduire le bichlorure d'iridium consiste, d'après M. Claus, à le traiter par l'acide sulfureux. Le sel double d'iridium et d'ammonium se réduit en sesquichlorure double, qui se dissout dans la liqueur en lui communiquant une teinte verte, tandis que le sel double de platine, s'il y en a, reste à l'état soluble. Il arrive même, dans cette circonstance, qu'une portion du sesquichlorure d'iridium se réduit à l'état de protochlorure. Cette réduction du sel double de sesquichlorure d'iridium peut être opérée complétement et facilement si l'on fait chauffer la solution verte avec du bisulfite de potasse jusqu'à ce que la couleur verte soit passée au rouge. Si l'on évapore la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 129. [Nouv. sér., T. XXXI.]

solution avec précaution, on obtient des cristaux rouges minium d'un sel double formé par une combinaison de chlorure double de potassium et d'iridium, et de sulfite double de potasse et de protoxyde d'iridium.

$$2(KCl,IrCl) + [2(KO,SO^2), IrO,2SO^2] + 12 Aq.$$

Ce que Berzélius a écrit sur le protochlorure d'iridium est certainement erroné. Dans ses combinaisons doubles, ce chlorure possède une couleur rouge minium, et non pas une couleur verte comme l'indique Berzélius; la couleur verte caractérise les combinaisons du sesquichlorure d'iridium.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps le sel rouge en question avec du bisulfite de potasse, il se transforme en un sel blanc peu soluble renfermant $3(KO,SO^2), (IrO,2SO^2) + 5 Aq$. L'existence de ce sel tend à démontrer celle du peroxyde d'iridium, IrO.

C'est un fait digne de remarque que presque tous les métaux qui accompagnent le platine forment des sulfites doubles.

Le chlorure double d'osmium et de platine, traité par le bisulfite de soude, se transforme en un sulfite double incolore, qui renferme

$$3(KO,SO^2) + OsO,2SO^2) + 5 Aq.$$

Le bichlorure de platine est réduit par l'acide sulfureux d'abord en protochlorure et finalement en sulfite de protoxyde incolore. Ce dernier sel, traité par le sulfite de potasse, forme le sel double :

$$3(KO,SO^2), (PtO,2SO^2) + 2\tfrac{1}{2} Aq.$$

Tous ces sulfites doubles sont décomposés par l'acide chlorhydrique; mais seuls les 3 équivalents d'acide sulfureux du sulfite de potasse sont chassés par l'acide minéral.

La combinaison de sesquichlorure de rhodium et de chlorure de potassium se transforme aussi sous l'influence de l'acide sulfureux en un sulfite double incolore et peu soluble.

L'hydrogène sulfuré opère facilement la réduction du chlorure double iridico-ammonique.

Les méthodes que l'on vient d'indiquer, et qui sont fondées sur la réduction du bichlorure d'iridium, plus facile que celle du bichlorure de platine, peuvent être appliquées à la séparation industrielle de l'iridium et du platine, et par conséquent à l'extraction du platine des résidus de platine.

Lorsqu'on dissout du minerai de platine dans l'eau régale, on obtient une solution qui renferme, indépendamment de ce métal, tous les

métaux qui l'accompagnent. Parmi ces derniers, l'iridium a la plus grande tendance à se mêler au platine. Il est isomorphe avec lui et forme comme lui, avec le sel ammoniac, un chlorure double insoluble et qui, en se précipitant avec le chlorure double de platine, fait passer au rouge la couleur jaune de cette combinaison.

Si l'on évapore à siccité la solution platinique, ou même si l'on se contente de l'exposer pendant quelques jours à la lumière solaire, le bichlorure d'iridium, plus réductible que le bichlorure de platine, se transforme en sesquichlorure. Que l'on traite maintenant la solution avec le sel ammoniac, on obtiendra un précipité d'un jaune pur. En effet, la combinaison de sesquichlorure d'iridium et de chlorure d'ammonium, hétéromorphe avec le chlorure double de platine et d'ammonium, est aussi plus soluble que lui et reste en dissolution.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Recherches sur l'action de l'eau, de l'acide carbonique, des sels ammoniacaux, etc., sur quelques roches et sur quelques terres,
par **M. Th. DIETRICH** (1).

L'auteur a fait digérer pendant longtemps diverses roches réduites en poudre et diverses terres avec de l'eau, de l'eau chargée d'acide carbonique, des solutions de sels ammoniacaux, de la chaux caustique, du carbonate de chaux neutre ou acide, et a recherché ensuite les matières entrées en solution.

Voici les résultats généraux de ces recherches, qui offrent un grand intérêt pour l'histoire de la formation et des métamorphoses des roches et des minéraux.

L'eau pure agit sur les roches avec le concours de l'air atmosphérique, en dissolvant de la silice, des alcalis et des terres alcalines. La présence de l'acide carbonique augmente considérablement cette action.

Les sels ammoniacaux attaquent les roches par une décomposition mutuelle des silicates alcalins ou alcalino-terreux et du sel ammoniacal. Il se produit de l'ammoniaque et de la silice libres. L'action est plus énergique lorsque l'acide du sel ammoniacal forme avec les terres alcalines des sels solubles, que dans le cas contraire.

Les sels solubles de chaux décomposent les silicates alcalins en cédant leur acide à la base du silicate.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 120. N° 11.

La chaux caustique met en liberté les alcalis, avec absorption d'eau et augmentation du volume de la substance. Il se forme probablement un silicate de chaux et d'alumine.

La chaleur favorise toutes ces réactions.

Quant aux résultats numériques donnés par l'auteur, nous ne pouvons que renvoyer aux tableaux qui accompagnent son travail.

Pseudomorphose de cuivre natif sur des cristaux d'arragonite, par **M. E. SOECHTING** (1).

L'auteur a eu en main des échantillons de cristaux de cuivre hexagonaux de Corocora renfermant encore du carbonate de chaux dans leur intérieur. Ce carbonate est de l'arragonite, car il raye facilement le spath calcaire.

Sur la chaux fluatée odorante de Weserdorf en Bavière, par **M. G. F. SCHOENBEIN** (2).

M. Schanbein a reconnu que la chaux fluatée de Weserdorf, signalée par M. Schäfhäutl pour ses propriétés odorantes, renferme une petite quantité d'hypochlorite de chaux.

Analyse de la faroélite et de quelques autres minéraux de la Nouvelle-Écosse, par **M. Henry HOW** (3).

Les minéraux dont il s'agit proviennent d'une roche de la baie de Fundy, connue pour renfermer de beaux minéraux zéolithiques. L'auteur s'est surtout occupé de trois variétés : la faroélite, la mésolite et l'épistilbite.

La faroélite, longtemps considérée comme une varieté de scolézite, sous le nom de mésole, constitue une espèce nouvelle ; sa dureté = 4,5, et non 3,5 nombre assigné au mésole par Berzélius ; en lames minces, elle fond au chalumeau en un émail blanc, et donne une gelée avec ClH, avant comme après avoir été calcinée. Les résultats analytiques obtenus par M. H. How correspondent avec ceux donnés par M. Heddle pour un minerai de même nature provenant d'Écosse, et conduisent à la formule :

$$NaO\ SiO^3, 2CaO\ SiO^3 + 3Al^2O^3, 2SiO^3 + 8HO.$$

La mésolite qui accompagne la faroélite est un minéral blanc, opa-

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 332. Juillet 1858.

(2) *Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. — Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 325. Août 1858.

(3) *Silliman's American Journal*, 2e sér., T. XXVI, p. 30. Juillet 1858.

que, en masse, avec une structure radiée et penniforme; sa formule est :

$$NaO\ SiO^3,2CaO\ SiO^3 + 3(Al^2O^3SiO^3) + 8HO.$$

L'épistilbite se présente, associée à la stilbite, en petits cristaux rhomboédriques rougeâtres, presque entièrement opaques. D'après les analyses de M. How, sa formule diffère de celle indiquée par Berzélius. Elle est représentée par :

$$NaO\ SiO^3,3CaO\ SiO^3 + 4(Al^2O^3,3SiO^3) + 20HO.$$

Remarques sur le minéral appelé tyrite, par M. A. KENNGOTT (1).

Malgré le nouvel examen et la nouvelle analyse de la tyrite par M. D. Forbes (Lond., Edinb. and Dublin, *Philosophical Magazine*, T. XIII, p. 91), l'auteur persiste à regarder ce minéral comme identique avec la fergusonite. La composition de cette dernière substance n'est pas encore assez bien connue, et les caractères extérieurs des deux minéraux ne sont pas assez différents pour motiver une séparation en deux espèces.

Sur la schroetterite de Cherokee (Alabama), par M. MALLET (2).

La substance examinée par M. Mallet a été rencontrée dans un schiste bitumineux fortement coloré; elle paraît être une incrustation de nature stalactitique, sans trace de cristallisation. Le minéral dans sa cassure ressemble à la gomme arabique; il est translucide, presque transparent, et d'une teinte brunâtre à peine sensible. Il présente les caractères suivants : rayure blanche, éclat vitreux, un peu résineux; cassure conchoïdale imparfaite; très-cassant, dureté = 3,5; densité = 1,974. Chauffé dans un tube, il donne de l'eau un peu acide; au chalumeau, il blanchit, se colore ensuite pour redevenir enfin incolore; il donne une gelée avec l'acide chlorhydrique.

Les analyses qu'a faites M. Mallet diffèrent de celle de M. Schrötter par une plus grande quantité d'eau; les formules qui en résultent sont les suivantes :

M. MALLET.	M. SCHRÖTTER.
$4(Al^2O^3),SiO^3 + 20HO.$	$4(Al^2O^3),SiO^3 + 18HO$ (3).

M. Mallet trouve donc deux équivalents d'eau en plus; il fait remarquer en outre que l'échantillon examiné par lui renfermait 0,74 0/0 d'oxyde de zinc, tandis que celui qu'avait analysé M. Schrötter et qui provenait de Freienstein en Styrie renfermait des traces d'oxyde de cuivre.

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 330. Juillet 1858.
(2) *Silliman's American Journal*, 2e sér., T. XXV, p. 79. Juillet 1858.
(3) D'après M. Rammelsberg $(2Al^2O^3,SiO^3,12HO) + 2(Al^{23},O3HO)$.

Sur la chalcodite, par **M. G. J. BRUSH** (1).

Ce minéral, regardé par Beck comme du cacoxène, paraît, d'après les résultats de deux analyses, être identique avec la stilpnomélane de Rammelsberg.

MOYENNE DES ANALYSES.

		Oxyg.
Silice	45,29	23,53
Alumine	3,62	7,83
Peroxyde de fer	20,47	
Protoxyde da fer	16,47	5,56
Chaux	0,28	
Magnésie	4,56	
Eau	9,22	8,18

Les caractères extérieurs des deux minéraux s'accordent à très-peu près; les légères différences que l'on peut constater s'expliquent par cette circonstance que la stilpnomélane n'était pas entièrement pure, mais probablement mélangée d'un peu de chlorite.

Sur la pélicanite, par **M. OUCHAKOFF** (2).

Ce minéral forme la base des granits des districts de Berditchev, etc., dans le gouvernement de Kiew. Il est verdâtre, amorphe, translucide sur les bords, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Densité : 2,256. Dureté : 3,5. La composition est donnée par l'analyse suivante, dans laquelle la silice, insoluble dans la potasse, figure comme existant à l'état de quartz :

		Oxyg.		
Quartz	10,30			
Silice	58,90	31,11		9
Acide phosphorique	0,16			
Alumine	20,49	9,59	9,9	3
Chaux	trace			
Peroxyde de fer	0,39	0,11		
Magnésie	0,50	0,20		
Potasse	0,29			
Eau	8,35	7,41		2

Ce qui répond à la formule $Al^2O^3 3SiO^3 + 2HO$, si l'on considère le quartz comme un élément accessoire et accidentel. Ce minéral constitue très-probablement un produit de décomposition du feldspath.

(1) *Silliman's American Journal*, T. XXV, n° 74, p. 198. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 155. N° 11.

(2) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, n° 369, p. 127. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 254. N° 12.

Recherches chimiques sur l'arragonite de Gerfalco, en Toscane, par **M. DE LUCA** (1).

On rencontre sur les parois des grottes qui se trouvent dans une montagne calcaire située près de Gerfalco, des cristaux de spath fluor associés à de très-beaux prismes d'une couleur vert d'eau remarquable.

Cette substance, prise d'abord pour du carbonate de chaux pur, a été considérée depuis comme une arragonite fluorifère; d'après ces nouvelles recherches, ce serait un carbonate calcaire dont la chaux serait partiellement remplacée par de la strontiane et accompagnée de quelques corps étrangers en petites quantités.

Voici l'analyse de ce corps que M. de Luca nomme *mossottite*, du nom de M. Mossotti, professeur à Pise :

Eau	1,36
Chaux	50,08
Strontiane	4,69
Acide carbonique	41,43
Oxyde de cuivre	0,95
Sesquioxyde de fer	0,82
Fluor	traces.
	99,33

Nous ferons remarquer que Stromeyer a constaté il y a longtemps la présence de la strontiane dans certaines arragonites (2).

Sur la composition du fer titané et des oxydes de fer cristallisés rhomboédrique et octaédrique, par **M. C. RAMMELSBERG** (3).

Nous devons nous borner à citer les conclusions de cet important travail, qui renferme un nombre considérable d'analyses et qui fait connaître plusieurs faits intéressants et inattendus.

La plupart des fers titanés (tous les fers titanés cristallisés) donnent à l'analyse pour un atome d'acide titanique un atome de protoxyde de fer, dont une partie peut être remplacée par du protoxyde de manganèse ou de la magnésie.

Tous les fers titanés renferment de la magnésie. Celui de Layton's-farm (Etats-Unis) en contient 14 pour cent.

D'après la théorie de Mosander, à laquelle l'auteur donne la préférence, les fers titanés sont du titanate de protoxyde de fer FeO,Tio^2 mélangé de titanate de magnésie seul ou accompagné de peroxyde de fer, qui sont tous isomorphes avec le titanate de fer.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, T. LXVII, p. 481.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., T. XX, p. 361.
(3) *Poggendorff's Annalen*, T. CIV, p. 497. Août 1858.

Pour expliquer les faits observés dans la théorie de H. Rose, qui regarde les fers titanés comme des mélanges isomorphes de sesquioxyde de fer et de sesquioxyde de titane, il faudrait admettre l'existence d'un sesquioxyde de magnésie.

L'*isérine* renferme des grains qui ont la composition $FeOTiO^2$ et d'autres de la composition $Fe^2O^33TiO^2$.

On ne connaît pas de fer titané octaédrique. Les masses amorphes et les grains en partie octaédriques qui renferment du titane sont de simples mélanges.

Les fers oxydulés cristallisés ne renferment pas de titane : ils sont formés d'un atome de peroxyde et d'un atome de protoxyde.

Le fer oligiste de l'île d'Elbe renferme quelquefois du titane et toujours, ainsi que celui du Vésuve, de la magnésie et du protoxyde de fer. Les octaèdres du Vésuve, pris jusqu'ici pour du fer oligiste, et qui sont accompagnés de fer oligiste rhomboédrique, renferment les uns du fer oxydulé, les autres des quantités notables de magnésie (12 à 15 pour cent). Ils sont tous fortement magnétiques. La composition de ces cristaux s'explique en admettant que ce sont des pseudomorphoses partielles de fer oxydulé ou du composé isomorphe $MgOFe^2O^3$, ou bien encore en regardant le protoxyde de fer et la magnésie comme isomorphes avec le peroxyde de fer, qui alors serait lui-même dimorphe.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur la recherche de l'iode par l'amidon et l'acide azotique en présence des matières organiques, par **M. Julius LOEWE** (1).

Beaucoup de substances organiques possèdent la propriété d'empêcher la réaction caractéristique de l'iode, ou de la faire disparaître rapidement. Parmi ces substances l'acide pyrogallique agit d'une manière très-énergique ; l'acide gallique et l'acide tannique agissent moins rapidement, mais font encore disparaître la coloration après un peu de temps. Cela rend nécessaire dans beaucoup de cas d'évaporer la liqueur avec une petite quantité de potasse caustique, de calciner et de rechercher l'iode dans le résidu.

Pour produire la réaction de l'iode dans l'urine contenant de l'iodure de potassium, il faut ajouter plus d'acide azotique fumant (renfermant

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 358. Nos 23 et 14.

de l'acide hypoazotique) qu'il n'en faut pour une solution aqueuse renfermant la même quantité d'iodure. On réussit très-bien en ajoutant à l'urine assez d'eau de chlore pour commencer la réaction, qu'on achève ensuite avec un peu d'acide azotique ordinaire.

Recherches sur l'iode atmosphérique, par M. DE LUCA (1).

Les expériences de M. de Luca ont été entreprises sur de très-grandes quantités d'air atmosphérique, tant au collége de France qu'au laboratoire de l'université de Pise. Elles l'ont conduit aux conclusions suivantes : 1° pour constater dans certains corps la présence de l'iode, il faut préparer soi-même les réactifs nécessaires pour cette recherche et les essayer plusieurs fois avec beaucoup de soin ; 2° il faut connaître, vérifier et contrôler les méthodes en usage dans les laboratoires de chimie pour constater et doser ce métalloïde ; 3° il est indispensable de faire des expériences préliminaires et comparatives pour apprécier le degré de sensibilité des réactifs ; 4° les moyens d'analyse employés par l'auteur ont été impuissants entre ses mains pour constater la moindre trace d'iode dans l'air atmosphérique, dans l'eau de pluie et dans la neige qu'il a eu occasion d'examiner. Nous ferons remarquer que ce ne sont pas là des conclusions. Les trois premières manquent de nouveauté. Quant à la dernière, elle ne répond pas à la question en litige : existe-t-il oui ou non de l'iode dans l'air ou dans l'eau de pluie?

Sur le dosage du bismuth, par M. Julius LOEWE (2).

1. On sait que le sous-nitrate de bismuth est décomposable par l'eau froide, avec formation d'un sel plus basique. Si l'on ajoute à l'eau 1/500 d'azotate d'ammoniaque, on peut laver le sous-nitrate à froid, sans qu'il éprouve la moindre décomposition ; il n'en est pas de même à chaud, et dans le cas où l'azotate d'ammoniaque serait acide.

Si l'on décompose l'azotate neutre de bismuth $BiO^3 3AzO^5 + 9HO$ par l'eau en évaporant dans une capsule de manière à chasser l'acide mis en liberté, et si l'on renouvelle cette opération à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le résidu n'abandonne plus d'acide azotique, on obtient, après lavage avec la solution d'azotate d'ammoniaque, un sel blanc cristallin, qui renferme 80,471 pour cent d'oxyde de bismuth. La formule adoptée par Jansen $(2[5BiO^3AzO^5 + 6HO] + BiO^3AzO^5)$ en exige 80,430 pour cent.

(1) *Comptes rendus*, T. LXVII, p. 646. Octobre 1858.

(2) *Jahresbericht der Physik Vereins zu Frankfurt am Mein*, 1856-1857. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 341. 1858. Nos 13 et 14.

II. Cette propriété peut être utilisée pour le dosage du bismuth. On évapore la solution azotique de bismuth jusqu'à consistance sirupeuse et on opère comme il vient d'être dit. Si le bismuth est à l'état de sulfure, mélangé de soufre libre, on attaque par l'acide azotique concentré, et on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce que le soufre se soit séparé. On chasse une partie de l'excès d'acide azotique, on étend d'un peu d'eau, on précipite par l'azotate de baryte et on filtre. La liqueur étant évaporée, on la traite comme on l'a indiqué plus haut.

III. *Séparation quantitative du bismuth et du plomb.* — Pour séparer le bismuth du plomb, on évapore la solution azotique et on la traite comme pour obtenir le sous-nitrate de bismuth. Lorsque tout l'acide libre est chassé, on reprend par la solution d'azotate d'ammoniaque, qui dissout l'azotate de plomb. On filtre et on lave avec la même solution. On précipite le plomb de la liqueur filtrée par l'acide sulfurique.

Il est important, dans ce cas, de ne pas prendre la solution d'azotate d'ammoniaque plus concentrée que 1/500, et de ne pas laver trop longtemps, le sulfate d'ammoniaque pouvant dissoudre un peu de sulfate de plomb.

IV. *Séparation quantitative du bismuth, du cuivre, du plomb et du cadmium.* — Pour séparer le bismuth du cuivre, du plomb et du cadmium, on traite la solution azotique comme il a été dit plus haut. On chauffe le résidu au bain de sable jusqu'à ce que tout l'azotate de cuivre soit transformé en azotate basique bleu verdâtre. On laisse refroidir le résidu; on le traite par la solution d'azotate d'ammoniaque et on filtre. Le plomb est précipité de la liqueur filtrée par l'acide sulfurique, et le cadmium par le carbonate de potasse. On reprend le résidu par l'acide azotique étendu, et on sépare les deux oxydes de bismuth et de cuivre au moyen du carbonate d'ammoniaque ou du cyanure de potassium, suivant les méthodes connues.

Séparation qualitative du mercure, du plomb, du bismuth, du cuivre et du cadmium, par **M. Julius LOEWE** (1).

Les sulfures des métaux à séparer sont dissous dans l'acide azotique; la solution est évaporée, le résidu est traité par l'eau, la nouvelle liqueur est évaporée de nouveau, etc., comme on l'a indiqué page 94 en traitant de la préparation du sous-nitrate de bismuth, le résidu est chauffé au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement d'acide azotique, et jusqu'à ce que tout l'azotate de cuivre soit transformé en

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 349. 1858. Nos 13 et 14.

azotate basique. On reprend par la solution d'azotate d'ammoniaque à 1/500 et on filtre. Lorsque le mélange des sulfures renferme beaucoup de plomb, la liqueur est bleue, car l'acide sulfurique formé dissout un peu de cuivre. Il faut alors précipiter par quelques gouttes d'azotate de baryte, évaporer et retransformer l'azotate de cuivre en azotate basique. Lorsque cette coloration bleue se manifeste, tout le plomb se trouve dans le résidu à l'état de sulfate.

A. *Traitement de la liqueur*. On ajoute de l'acide sulfurique étendu, qui précipite le plomb. On filtre et on précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré.

B. *Traitement du résidu insoluble dans la solution d'azotate d'ammoniaque*. Ce résidu renferme des nitrates basiques de bismuth et de cuivre, du sulfate de plomb et du sulfure de mercure. On reprend par l'acide azotique étendu, et on filtre. La liqueur est partagée en quatre portions. On ajoute à la première un peu d'acide chlorhydrique, puis beaucoup d'eau. Si la liqueur se trouble, elle renferme du bismuth. La seconde portion est traitée par un excès de chromate neutre de potasse; un précipité jaune, soluble dans un excès d'acide azotique, indique aussi la présence du bismuth. La troisième portion sursaturée d'ammoniaque donne un précipité blanc et une liqueur bleue, s'il y a du bismuth et du cuivre. La quatrième portion sert à constater la présence du cuivre par le ferrocyanure de potassium.

Le résidu insoluble dans l'acide azotique et renfermant du sulfate de plomb et du sulfure de mercure est lavé à l'acide azotique étendu et à l'eau, puis traité par une solution d'hyposulfite de soude. On filtre et on constate la présence du plomb dans la liqueur par le chromate de potasse. Le résidu solide, chauffé avec du carbonate de soude, dans un tube fermé, donne le mercure.

Emploi des nitrosulfures pour reconnaître la pureté du chloroforme, par M. ROUSSIN (1).

Sous le nom de nitrosulfures, M. Roussin a fait récemment connaître une intéressante classe de sels qui prennent naissance par l'action du perchlorure de fer sur un mélange d'un sulfhydrate et d'un azotite alcalin. Il les assimile avec raison aux nitroprussiates de M. Playfair. Si ces derniers constituent des cyanures doubles associés au bioxyde d'azote, les nitrosulfures de M. Roussin sont des sulfures ou des sulfures doubles associés au bioxyde d'azote. Le fer en constitue un élément es-

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e sér., T. XXXIV, p. 206. Sept. 1858.

sentiel, et il conviendrait peut-être de les nommer nitroferrosulfures. Ces sels, doués d'un pouvoir colorant très-intense, peuvent être avantageusement employés à reconnaître la pureté du chloroforme. Solubles en effet dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois, qu'ils colorent énergiquement, ils sont absolument insolubles dans le chloroforme. Il suffit donc d'agiter dans un tube une certaine quantité de celui-ci avec quelques centigrammes de nitrosulfure; s'il est pur, il restera incolore, s'il renferme l'un ou l'autre des liquides précités, il se colorera fortement. Parmi les sels dont nous parlons, celui dont M. Roussin préfère l'emploi est le binitrosulfure de fer, qu'on obtient en ajoutant du protosulfate de fer à des solutions mélangées d'azotite de potasse et de sulfhydrate d'ammoniaque, évaporant à sec, reprenant par l'éther alcoolisé, filtrant et laissant cristalliser.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les combinaisons de l'arsenic avec le méthyle, par M. Ad. BAEYER (1).

M. Baeyer a publié un travail étendu sur les combinaisons de l'arsenic avec le méthyle. On connaissait par les recherches classiques de M. Bunsen les composés du cacodyle ou arsédiméthyle $As(CH^3)^2$. En étudiant certaines métamorphoses que subissent ces composés, M. Baeyer a découvert d'autres combinaisons de l'arsenic et du méthyle, combinaisons dont le mode de formation présente un intérêt sérieux au point de vue théorique. On sait que le point de départ des recherches de M. Bunsen a été la liqueur fumante de Cadet ou oxyde de cacodyle. En traitant cette substance par l'oxyde de mercure, M. Bunsen l'a transformée en acide cacodylique $AsC^2H^7O^2$ (2), dont Gerhardt a représenté la constitution par la formule $\left.\begin{matrix}As(CH^3)^2O\\H\end{matrix}\right\}O$, analogue à celle de l'acide acétique.

Pour vérifier l'exactitude de cette opinion sur la constitution de l'acide cacodylique, M. Baeyer a soumis cet acide à l'action du perchlorure de phosphore. Le produit de cette réaction est un corps solide cristallin, dont la composition est représentée par la formule $As(CH^3)^2Cl^3$. C'est le trichlorure de cacodyle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 257. [Nouv. sér., T. XXXI.] Septembre 1858.

(2) $O = 12$; $C = 16$; $H = 1$.

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide cacodylique.}}{As(CH^3)^2O^2H} + 2PCl^5 = \underset{\text{Trichlorure de cacodyle.}}{As(CH^3)^2Cl^3} + POCl^3 + HCl$$

Le même corps se forme par l'action du chlore sur le chlorure de cacodyle $As(CH^3)^2Cl$. Lorsqu'on dissout ce chlorure dans le sulfure de carbone et qu'on dirige à la surface du liquide refroidi un courant de chlore, il se dépose bientôt des cristaux de trichlorure de cacodyle. Ce corps se dissout sans se décomposer dans l'éther anhydre. L'alcool le transforme en éther chlorhydrique et en un corps $As(CH^3)^2O^2H^2Cl$ décrit par M. Bunsen sous le nom de perchlorure de cacodyle basique. A l'air humide le trichlorure de cacodyle fume et se transforme avec dégagement d'acide chlorhydrique en perchlorure de cacodyle basique. L'eau le dédouble en acide cacodylique et en acide chlorhydrique.

La réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide cacodylique semble indiquer que la constitution de cet acide est exprimée par la formule

$$As\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\H\end{matrix}\right\}O^2, \text{ l'acide propionique étant } \left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 \text{ (1).}$$

Lorsqu'on soumet l'acide cacodylique à l'action prolongée d'un courant d'acide chlorhydrique, il se dégage du chlorure de méthyle et il se forme le bichlorure d'un nouveau radical, l'arsémonométhyle. Cette réaction très-intéressante est représentée par l'équation :

$$\underset{\text{Ac. cacodylique.}}{As(CH^3)^2O^2H} + 3HCl = \underset{\text{Bichlorure d'arsémonométhyle.}}{AsCH^3,Cl^2} = 2H^2O = CH^3Cl$$

Le bichlorure d'arsémonométhyle $AsCH^3,Cl^2$ est un liquide incolore, dense, bouillant à 133°. Il est sensiblement soluble dans l'eau qui ne le décompose pas. Ses vapeurs attaquent les muqueuses avec une violence extrême.

Lorsqu'on mélange le bichlorure d'arsémonométhyle avec du sulfure de carbone et qu'on dirige à travers ce mélange refroidi à —10° un courant de chlore, on voit se former dans la liqueur de gros cristaux de *tétrachlorure d'arsémonométhyle* $AsCH^3Cl^4$. Ce corps est remarquable par son extrême instabilité. A peine sorti du mélange réfrigérant, il se dédouble en chlorure de méthyle et en chlorure d'arsenic

$$As(CH^3),Cl^4 = AsCl^3 + (CH^3)Cl.$$

(1) Je ne suis pas partisan de l'opinion qu'exprime M. Baeyer sur la constitution de ces acides. Il les rapporte à deux molécules d'eau. Selon moi, il est plus naturel de les faire dériver du type H^2O, comme l'a fait Gerhardt, et de placer l'acide acétique monobasique à côté de l'alcool monoatomique dont il dérive. A.W.

Dans les mêmes circonstances où le chlore s'unit au chlorure de cacodyle, le brome s'y combine pour former un chlorobromure

$$(As\overline{C}H^3)^2ClBr^2.$$

Les réactions qui viennent d'être décrites offrent un grand intérêt. Partant du chlorure de cacodyle, on arrive au chlorure d'arsenic en remplaçant successivement le méthyle par du chlore.

M. Baeyer fait remarquer avec beaucoup de raison l'analogie qui existe entre ces transformations et celles qu'éprouvent le chlorure d'allyle et les composés qui s'y rattachent. Les relations qui existent entre les deux séries sont exprimées par les formules suivantes :

$As^{'''}(\overline{C}H^3)^4,Cl$	$\overline{C}^3H^{7'''},Cl$
Chlorure d'arsététraméthylium.	Chlorure de propyle.
$As^{''}(\overline{C}H^3)^3,Cl^2$	$\overline{C}^3H^{6''},Cl^2$
Chlor. d'arsétriméthyle.	Chlor. de propylène.
$As^{'''}(\overline{C}H^3)^2,Cl^3$	$\overline{C}^3H^{5'''},Cl^3$
Trichlorure de cacodyle.	Trichlorure d'allyle.
$As^{'}(\overline{C}H^3)^2,Cl$	$\overline{C}^3H^{5'},Cl$
Chlorure de cacodyle.	Chlorure d'allyle.

Pour rendre l'analogie complète, il restait à démontrer que le chlorure d'arsémonométhyle et les combinaisons qui en dérivent renferment un radical diatomique. C'est ce que l'auteur établit dans la seconde partie de son Mémoire, dans laquelle il décrit les composés suivants :

Sulfide d'arsémonométhyle $As(\overline{C}H^3)S$. On le prépare par l'action de H^2S sur le chlorure d'arsémonométhyle. Il constitue des paillettes brillantes ou de petits prismes insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther, très-solubles dans le sulfure de carbone, fusibles à 110°, décomposables par la chaleur.

Oxyde d'arsémonométhyle $As(\overline{C}H^3)\overline{O}$. Pour le préparer on décompose sous l'eau le chlorure d'arsémonométhyle par le carbonate de potasse : l'acide carbonique se dégage ; le résidu est épuisé par l'alcool absolu et la solution alcoolique est distillée dans un courant d'acide carbonique ; le liquide oléagineux qui reste se prend en une masse cristalline. On dissout ces cristaux dans le sulfure de carbone et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Elle dépose de grands cristaux cubiques qui constituent l'oxyde d'arsémonométhyle. Ces cristaux sont très-denses, inaltérables à l'air et exhalent une odeur d'assafœtida. Quelquefois ils deviennent spontanément opaques et se transforment en une masse ayant l'apparence de la porcelaine. Ils fondent à 95°.

Ils se dissolvent lentement mais abondamment dans l'eau froide, très-facilement dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther.

Distillé avec de la potasse caustique, l'oxyde d'arsémonométhyle se dédouble en acide arsénieux et en oxyde de cacodyle

$$4As(\text{C}H^3)\text{C} = As^2\text{O}^3 + As^2(\text{C}H^3)^4\text{O}.$$

Il se dissout facilement dans les acides et tient le milieu, quant à ses propriétés, entre l'acide arsénieux et l'oxyde de cacodyle. Il devient opaque comme l'acide arsénieux.

L'acide chlorydrique ajouté à la solution aqueuse en précipite le chlorure d'arsémonométhyle régénéré.

L'acide nitrique, l'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure, le transforment en acide arsémonométhylique.

L'iodure d'arsémonométhyle $As(\text{C}H^3)I^2$ est un corps solide cristallisé en longues aiguilles jaunes fusibles à 25° environ et volatil sans décomposition au-dessus de 200°. Il est un peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. On le prépare par l'action de l'acide iodhydrique sur l'oxyde d'arsémonométhyle.

Acide arsémonométhylique $As(\text{C}H^3)H^2\text{O}^3$. Lorsqu'on ajoute peu à peu à du chlorure d'arsémonométhyle qui se trouve sous l'eau un excès d'oxyde d'argent, il se forme d'abord du chlorure d'argent et de l'oxyde d'arsémonométhyle qui, en réduisant l'excès d'oxyde d'argent, se transforme en acide arsémonométhylique. La liqueur filtrée est sursaturée par la baryte; la solution débarrassée de l'excès de baryte par l'acide carbonique est évaporée, le résidu est repris par une petite quantité d'eau, et la nouvelle solution est précipitée par l'alcool. On obtient ainsi l'arsémonométhylate de baryte. On peut aussi préparer ce sel en traitant l'oxyde d'arsémonométhyle par l'oxyde de mercure et en ajoutant de la baryte au produit formé. L'arsémonométhylate de baryte est séparé par l'alcool de sa solution aqueuse sous la forme d'aiguilles incolores renfermant $As(\text{C}H^3)Ba^2\text{O}^3 + 10aq$. Le nitrate d'argent précipite de la solution aqueuse de ce sel l'arsémonométhylate d'argent $As(\text{C}H^3)Ag^2\text{O}^3$.

L'acide arsémonométhylique qu'on peut séparer du sel de baryte par l'acide sulfurique, se présente sous la forme d'une masse feuilletée. Il se dissout dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer par le refroidissement en gros cristaux lancéolés. Ces cristaux sont anhydres. On peut représenter la constitution de l'acide arsémonométhylique par les formules :

$$\left.\begin{matrix}As''(\text{C}H^3)\text{O}\\ H^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}As'''(\text{C}H^3)\\ H^2\end{matrix}\right\}\text{O}^3.$$

Sur quelques composés mercuriques du tétraméthylammonium et du tétréthylammonium, par **M. H. RISSE** (1).

Par l'action du mercure métallique sur le triiodure de tétréthylammonium en solution alcoolique, on obtient un composé cristallin, jaune clair, presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant. Sa composition est : $Az(C^4H^5)^4I + 2HgI$.

Dans les mêmes circonstances le triiodure de tétraméthylammonium donne le corps $Az(C^2H^3)^4I + 2HgI$. Avec le pentaiodure de tétraméthylammonium, la réaction n'est pas aussi simple, il se dépose de l'iodure de mercure et il se forme le composé $Az(C^2H^3)^4I + 3HgI$ qu'on peut aussi obtenir directement par l'action de l'iodure de mercure sur le corps précédent. En prolongeant l'action du mercure métallique sur le corps $Az(C^2H^3)^4I + 3HgI$, il est facile de lui enlever une molécule d'iodure de mercure.

Ces deux combinaisons peuvent aussi s'obtenir directement par l'action de l'iodure de mercure sur de l'iodure de tétraméthylammonium.

Transformation de l'aldéhyde en acétal, par **MM. Adolphe WURTZ et FRAPOLLI** (2).

En décembre 1857, M. Wurtz a annoncé la découverte d'un chlorure organique dérivé de l'aldéhyde et qui a été obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur ce corps. Indépendamment du mode de préparation du nouveau corps, on a indiqué son point d'ébullition (58°) et sa composition, représentée par la formule $C^4H^4Cl^2$. On voit qu'il est isomérique avec la liqueur des Hollandais. On peut le nommer chlorure d'éthylidène. Il se forme en vertu de la réaction suivante :

$$C^4H^4O^2 + PCl^5 = C^4H^4Cl^2 + PO^2Cl^3.$$

Depuis, ce corps a été obtenu et décrit par M. A. Geuther (3). On pouvait espérer qu'en traitant le chlorure d'éthylidène par l'éthylate de soude, il se formerait de l'acétal, en vertu de la réaction suivante :

$$C^4H^4Cl^2 + 3C^4H^5NaO^2 = 2NaCl + C^4H^4(C^4H^5)^2O^4.$$

Le résultat n'a pas répondu à cette attente. MM. Wurtz et Frapolli ont constaté que le produit principal de l'action dont il s'agit n'est pas

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 223. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 418. Septembre 1858.

(3) *Ann. der Chem. und Pharm.*, T. CV, p. 321. [Nouv. sér., T. XXIX.] Mars 1858.

de l'acétal, mais un gaz chloré renfermant C^4H^3Cl, identique par sa composition et par ses propriétés au chlorure d'aldéhydène ou éthylène chloré dérivant de la liqueur des Hollandais. Indépendamment de l'analyse elle-même, cette identité a été démontrée par deux méthodes :

1° en déterminant la solubilité des deux gaz dans l'eau et dans l'alcool ;
2° en traitant par le chlore le gaz dérivé de l'aldéhyde.

1 vol. d'eau dissout à 25° 0,81 vol. d'éthylène chloré C^6H^5Cl provenant de la liqueur des Hollandais.

1 vol. d'eau dissout à 25° 0,81 vol. de chlorure d'aldéhydène C^4H^3Cl provenant de l'aldéhyde.

1 vol. d'alcool absolu absorbe à 22°,0 54,5 vol. d'éthylène chloré.

1 vol. d'alcool absolu absorbe à 22°5 55 vol. de chlorure d'aldéhydène.

Le chlorure d'aldéhydène dérivé de l'aldéhyde absorbe le chlore et forme un composé $C^4H^3Cl^3$, identique à celui que M. Regnault a obtenu en traitant par le chlore le gaz obtenu avec la liqueur des Hollandais. Ces faits démontrent que les deux gaz en question sont identiques.

Lorsqu'on fait arriver de la vapeur d'aldéhyde au contact du perbromure de phosphore, il se forme du bromoxyde de phosphore et du bromure d'éthylène. Il ne faut point songer à séparer ces deux corps par la distillation fractionnée : le bromure organique se décomposerait. On se débarrasse du bromoxyde en introduisant dans le mélange des morceaux de glace avec lesquels on l'agite et qu'on renouvelle à mesure qu'ils fondent. On obtient ainsi un liquide jaune, dense, insoluble dans l'eau, se décomposant rapidement au contact de ce liquide, pour peu que la température s'élève, émettant continuellement des vapeurs d'acide bromhydrique. Ce liquide est le bromure d'éthylidène. En réagissant sur l'éthylate de soude, il donne naissance à une petite quantité d'acétal.

La synthèse de l'acétal peut être réalisée facilement par le procédé suivant :

On ajoute à de l'aldéhyde deux fois son volume d'alcool absolu ; on place le liquide dans un mélange réfrigérant et on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique. L'opération terminée on trouve deux couches dans le vase, une couche aqueuse et une couche éthérée supérieure. Le liquide éthéré représente un composé intermédiaire entre l'acétal et le chlorure d'éthylidène. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^8H^9ClO^2 = \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}\Big\}O^2$$

dans laquelle le chlore tient la place du groupe C^4H^5,O^2 de l'acétal.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^4\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$$

Ce produit prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^4H^4O^2 + C^4H^6O^2 + HCl = C^8H^9ClO^2 + H^2O^2.$$

En réagissant sur l'éthylate de soude, le composé $C^8H^9ClO^2$ donne du chlorure de sodium et de l'acétal.

$$C^8H^9ClO^2 + \underset{\text{Éthylate de soude.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2} = ClNa + \underset{\text{Acétal.}}{C^{12}H^{14}O^4}.$$

L'acétal obtenu possède la composition et toutes les propriétés que M. Stas attribue à ce corps. Il bout à 104°.

Les expériences précédentes indiquent les relations qui existent entre l'aldéhyde et l'acétal.

Sur l'existence de l'acide acétique dans les produits de distillation de la térébenthine d'Amérique, par **M. Chr. GRIMM** (1).

L'auteur a observé que l'eau qui passe dans la première période de la distillation de la térébenthine, et dont la quantité s'élève à 1 ou 1,5 % de la résine, renferme de 10 à 11 % d'acide acétique.

Formation des acides de la série $C^nH^{n-2}O^4$, par **M. Hugo SCHIFF** (2).

On sait que les acides de la série acrylique sont caractérisés par leur dédoublement, sous l'influence de l'hydrate de potasse en fusion, en acide acétique et en un autre acide de la série des acides gras volatils.

D'après cette réaction, on peut considérer l'acide angélique, par exemple, comme possédant une constitution représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4(C^4H^3)O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

C'est-à-dire que l'acide angélique serait de l'acide propionique où un atome d'hydrogène du radical serait remplacé par le radical monobasique aldéhydène.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 255. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 285. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

L'acide cinnamique de la série aromatique, qui se dédouble en acide benzoïque et acide acétique, serait de même.

$$C^{14}H^{4}\left(\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\ H\end{matrix}\right\}O^{2}$$

On sait que ce dernier acide a été obtenu par Berlagnini, par l'action du chlorure d'acétyle sur l'hydrure de benzoyle. On obtiendrait probablement par une réaction analogue les acides de la série acrylique (1).

Note sur l'acide campholique, par **M. Ludwig BARTH** (2).

L'acide campholique, qu'on pourrait regarder d'après sa formule $C^{20}H^{18}O^{4}$ comme homologue des acides crotonique, angélique, oléique, etc., ne présente pas la réaction caractéristique des acides de cette série, de se dédoubler par fusion avec l'hydrate de potasse en acide acétique et en un autre acide homologue de l'acide acétique.

Sur l'identité des acides anchoïque et lépargylique,
par **M. BUCKTON** (3).

M. Wirz a récemment fait connaître sous le nom d'acide lépargylique un acide particulier appartenant à la série $C^{n}H^{n-2}O^{8}$ et qui se forme par l'ation de l'acide azotique concentré sur les acides gras solides du beurre de coco. M. Buckton réclame à ce sujet, en disant qu'il a déjà fait connaître sous le nom d'acide anchoïque une substance identique à celle décrite par M. Wirz (4).

Lorsqu'on fait digérer avec l'acide nitrique (dens. = 1,40) de la cire de Chine, celle-ci se convertit lentement en plusieurs acides : les uns volatils distillent avec l'eau, d'autres sont insolubles dans ce liquide, d'autres enfin s'y dissolvent en formant une liqueur sirupeuse. En fractionnant les premiers, on trouve qu'ils consistent en acides butyrique, caprylique, œnanthylique, et même cyanhydrique (celui-ci en petite quantité). Les acides insolubles n'ont pas été examinés. Mais si l'on filtre sur l'amiante la solution acide et sirupeuse, si on la concentre,

(1) D'après un travail inédit de M. Maxwel Simpson, fait au laboratoire de M. Wurtz, cette hypothèse ne se réalise pas en ce qui concerne l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde. Les deux corps s'unissent simplement pour former le composé $C^{8}H^{7}ClO^{4}$. C. F.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 249 [Nouv. sér., T. XXXIX.] Août 1858.

(3) *Chemical Gazette*. N° 380, p. 301. Août 1858.

(4) L'identité de ces deux acides a déjà été reconnue antérieurement. Voir à cet égard l'excellent « Jahresbericht über die Fortschrifte, etc., » von H. Kopp und H. Will, für 1857, p. 303. A. W.

si l'on recueille successivement les cristaux qui se forment par le refroidissement, on en obtient d'abord qui, lavés à l'éther, puis recristallisés dans l'eau chaude, présentent les caractères d'un acide et offrent une composition représentée par la formule $C^{18}H^{16}O^8$; c'est ce corps que M. Buckton appelle acide anchoïque. Il fond à 114° environ, comme l'acide de M. Wirz; il cristallise de même en masses nodulaires, etc.; les caractères de l'un sont en somme identiques à ceux de l'autre.

En examinant l'eau mère d'où l'on a séparé l'acide anchoïque, on y trouve encore deux termes de la série $C^nH^{n-2}O^8$; l'un est l'acide subérique, qu'on distingue facilement de l'acide anchoïque par sa plus grande solubilité dans l'eau, et qu'on doit considérer comme le produit principal de la réaction, l'autre $C^{14}H^{12}O^8$ est l'acide pimélique obtenu par Laurent en oxydant, au moyen de l'acide nitrique, la cire, le spermaceti et d'autres corps gras.

Oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse; formation d'acétone, par **M. PÉAN DE SAINT-GILLES** (1).

Lorsqu'on traite à 80° l'acide citrique dissous et additionné d'acide sulfurique, par le permanganate de potasse, une vive réaction a lieu, et de grandes quantités d'acide carbonique se dégagent, en même temps qu'il se manifeste une odeur d'acétone. En opérant sur 20 à 25 grammes d'acide citrique, M. Péan de Saint-Gilles a pu isoler le produit doué de cette odeur et le soumettre à l'analyse. Il s'est trouvé formé d'acétone pure. L'auteur a constaté que ce corps dissout le permanganate sans être altéré, même à la température de l'ébullition. Cette formation d'acétone se traduit par l'équation :

$$\underset{\text{Acide citrique cristallisé.}}{2(C^{12}H^8O^{14},2HO)} + O^{20} = \underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} + 18CO^2 + 12HO.$$

L'auteur a déterminé, au moyen des liqueurs titrées, les quantités d'oxygène absorbées par l'acide citrique dans cette circonstance, quantités qui ont varié de 24 à 30 équivalents environ. Cette quantité d'oxygène est supérieure à celle qu'indique la formule précédente.

L'acétone est accompagnée, dans cette réaction, d'un produit odorant, piquant les yeux et offrant tous les caractères de l'acide acrylique; mais l'existence de ce produit ne peut être admise comme certaine, les quantités obtenues ayant été trop petites pour qu'il fût soumis à un examen complet.

A propos de cette formation d'acétone, il est intéressant de rappeler

(1) *Comptes rendus*, T. LXVII, p. 554. Octobre 1858.

que Robiquet, en chauffant l'acide citrique avec l'acide sulfurique, ou simplement en le distillant, avait déjà obtenu de l'acétone, et qu'en faisant réagir le chlore et le brome sur l'acide citrique, MM. Cahours et Staedeler avaient obtenu des produits se rattachant à l'acétone par substitution ($C^6H^3Br^3O^2$) — ($C^6HCl^5O^2$) — $C^6Cl^6O^2$).

Recherches sur l'acide carminique, par M. Paul SCHUETZENBERGER (1).

D'après M. Warren de la Rue, la matière colorante de la cochenille est essentiellement formée par un acide auquel il a donné le nom d'acide carminique, et dont il représente la composition par la formule $C^{28}H^{14}O^{16}$. Cet acide est amorphe ; traité par l'acide nitrique, il se transforme en un acide nitrogéné $C^{16}H^5(AzO^4)^3O^6 + 2$ aq. qui a reçu le nom d'acide nitrococcusique.

M. Schützenberger cherche à démontrer dans son travail que la matière colorante de la cochenille ne constitue pas un principe unique, mais qu'elle est formée par un mélange d'au moins 2 acides, qui diffèrent par la proportion d'oxygène qu'ils renferment. Il représente la composition de l'acide le moins oxygéné par la formule $C^{18}H^8O^{10}$, celle de l'acide le plus oxygéné par la formule $C^{18}H^8O^{14}$.

Le premier de ces acides serait l'acide carminique ; le second, l'acide oxycarminique. Entre ces deux produits viendraient se ranger l'acide $C^{18}H^8O^{12},HO$ et l'acide $C^{18}H^8O^{13}$ (?). Indépendamment de ces formules, l'auteur en donne encore une *toute provisoire* et destinée à interpréter l'action de l'ammoniaque sur l'acide carminique. Il se forme dans cette réaction une amide dont la composition est exprimée par la formule $C^{42}H^{22}Az^2O^{22}$, en supposant que l'acide carminique soit $C^{42}H^{20}O^{26}$. Cette amide constitue la matière colorante de la cochenille ammoniacale du commerce.

M. Schützenberger décrit encore dans son Mémoire des expériences qu'il a entreprises concernant l'action de l'iodure d'éthyle sur le carminate de soude, à la température de 125°. Il se forme, dans ces circonstances, de l'iodure de sodium et un corps rouge insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, et que l'auteur envisage comme un éther ou un acide vinique de l'acide carminique.

Il annonce de nouvelles recherches sur ces matières, qui ont besoin, en effet, d'une étude plus approfondie.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LIV, p. 52. Septembre 1858.

Sur quelques produits de substitution des radicaux d'acides,
par M. C. NACHBAUR (1).

La chlorure d'acétyle agit à la température ordinaire sur l'acide *pyrogallique* et donne naissance avec lui à un corps presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, et que l'eau précipite en paillettes cristallines de la solution alcoolique.

Ce corps offre à peu près les réactions de l'acide pyrogallique, quoique avec moins d'énergie. Il ne colore pas les sels de fer. Il est volatil sans décomposition.

Il n'a pas été possible d'établir la formule de ce composé, pas plus que celle du produit de l'action du chlorure de benzoyle sur l'acide pyrogallique, qui se présente sous forme d'une masse résineuse.

La *pyrocatéchine* $C^{12}H^6O^4$ (acide oxyphénique, produit de la distillation sèche de la catéchine du cachou) donne, avec le chlorure d'acétyle, un corps cristallisable de sa solution alcoolique en belles aiguilles, de la composition

$C^{12}\left\{\begin{matrix}2C^4H^3O^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$, et avec le chlorure de benzoyle le composé analogue

$C^{12}\left\{\begin{matrix}2C^{14}H^5O^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$

L'*esculétine* $C^{18}H^6O^8$, chauffée au bain-marie avec du chlorure d'acétyle, se transforme en un composé cristallisé en aiguilles et qui a pour formule :

$$C^{48}\left\{\begin{matrix}3C^4H^3O^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^8$$

Note sur la pyrocatéchine, par M. HLASIWETZ (2).

Au travail de M. Nachbaur se trouve annexée une note de M. Hlasiwetz concernant les rapports de composition qui existent entre la pyrocatéchine, l'orcine et l'orcine β. Il regarde ces produits comme homologues. On voit en effet :

$C^{14}H^6O^8$ se dédoubler en		C^2O^4 et	$C^{12}H^6O^4$
Ac. moritannique.			Pyrocatéchine.
$C^{16}H^8O^8$	id.	C^2O^4	$C^{14}H^8O^4$
Ac. lécanorique.			Orcine.
$C^{18}H^{10}O^8$	id.	?	$C^{16}H^{10}O^4$
Ac. éverninique.			Orcine β.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 243. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 247. [Nouv. sér., T. XXXI.] Août 1858.

Si l'on envisage avec M. Hugo Schiff l'acide oxybenzoïque comme $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^{12}H^5,H\end{matrix}\right\}O^4$, on pourrait écrire les formules des trois acides précédents :

$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^{12}H^5O^2,H\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^{14}H^7O^2,H\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^{16}H^9O^2,H\end{matrix}\right\}O^4$
Ac. moritannique.	Ac. lécanorique.	Ac. évernique.

Sur quelques combinaisons azotées, par **M. J. G. GENTELE** (1).

Remarques sur les fulminates. — L'auteur admet que le chlorure de sodium et la potasse ne précipitent que les 2/5es de l'argent contenu dans le fulminate d'argent. S'appuyant sur ce fait, il propose pour l'acide fulminique la formule suivante :

$$Az^2Cy^3,3HO + 2(C^2O^3,HO).$$

Il dit avoir préparé, sans indiquer comment, un fulminate mercureux renfermant de 81,5 à 82,13 pour cent de mercure. Délayé, encore humide, dans l'eau ou dans l'alcool et décomposé par l'hydrogène sulfuré, ce sel donne de l'acide oxalique. Préalablement desséché, il n'en produit plus. Il se dissout presque entièrement dans l'acide chlorhydrique. Le résidu, décomposé par l'ammoniaque, donne de l'oxyde mercureux. Sa solution exhale une odeur irritante; neutralisée par l'ammoniaque, elle régénère du fulminate de mercure. Après l'addition d'une certaine quantité d'acide nitrique, l'ammoniaque ne précipite plus rien ; mais lorsqu'on ajoute de la chaux, il se forme une combinaison renfermant du calcium et du mercure, combinaison soluble dans les acides et précipitable par l'ammoniaque. L'acide nitrique froid dissout à peine le sel en question ; à chaud, la dissolution a lieu avec dégagement de vapeurs rouges. L'auteur interprète ces réactions mal étudiées par des formules analogues à la précédente et qu'il regarde comme rationnelles. Il nous est impossible de partager son avis, et nous avons remarqué avec surprise qu'il ne cite pas les travaux de MM. Schischkoff et Kekulé sur cette matière.

Dans la suite de son Mémoire, il développe quelques considérations théoriques sur le mellon, la mélamine, etc. Il envisage le mellon C^6Az^4 comme la tricyanamide $= AzCy^3$. Cette idée appartient à Gerhardt (2).

M. Gentele représente la mélamine par la formule $AzCy^3,2AzH^3$, qu'il faudrait écrire, selon nous :

$$Az^3\left\{\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 193. Juin 1858.
(2) *Traité de Chimie organique*, T. I, p. 461.

Enfin, il envisage les nitroprussiates comme renfermant

$$AzCy^3,2(FeCyMO).$$

L'auteur pense que cette formule serait aisément vérifiée par les réactions et par le mode de formation de l'acide nitroprussique. Il engage un chimiste qui aurait des loisirs à entreprendre cette vérification.

Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

On sait que les expériences de M. Wurtz ont démontré que la liqueur des Hollandais bromée, ou bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$, pouvait être envisagée comme un dibromure formé par le radical diatomique éthylène $C^4\overset{\prime\prime}{H}{}^4$. Ce chimiste a montré que dans la réaction du bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent, le radical éthylène, en se substituant à 2 molécules d'argent, formait le lien en 2 molécules d'acide acétique qui se réunissent pour former le glycol diacétique, et que dans le glycol lui-même, envisagé comme un produit de substitution de deux molécules d'eau du type $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$, c'était le radical diatomique éthylène qui formait le lien entre ces deux molécules d'eau. Ce point de vue, tout nouveau pour la science, devait naturellement s'appliquer aux chlorures et aux bromures analogues à la liqueur des Hollandais, et même à certaines combinaisons organiques renfermant 3 molécules de chlore ou de brome, comme par exemple le chloroforme (2). Un groupe organique combiné à 2 molécules de chlore ou de brome peut se substituer à 2 équivalents d'hydrogène; un groupe organique combiné à 3 molécules de chlore ou de brome peut se substituer à 3 équivalents d'hydrogène. En d'autres termes, lorsqu'une combinaison organique chlorée ou bromée perd 2 équivalents de chlore ou de brome, le résidu peut fonctionner comme un radical diatomique. Lorsqu'une combinaison organique chlorée ou bromée perd 3 équivalents de chlore ou de brome, le résidu peut fonctionner comme un radical triatomique.

C'est ainsi que la doctrine des radicaux polyatomiques est entrée dans la science avec l'appui des faits Elle n'était auparavant qu'une hypothèse vague et sans soutien.

Ce point de vue général étant fixé, M. Hofmann s'est imposé la tâche d'étudier l'action de l'ammoniaque sur divers chlorures ou bromures

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIV, p. 197. Octobre 1858.— *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 352, 422, 453, 492. Septembre 1858.

(2) A. Wurtz. *Comptes rendus*, T. XLIII, p. 478.

organiques (1). On pouvait prévoir que les radicaux polyatomiques qu'ils renferment pouvaient servir de lien entre plusieurs molécules d'ammoniaque, et que la réaction réciproque de l'ammoniaque et des chlorures ou bromures polyatomiques donnerait naissance, dans certains cas, à des bases polyatomiques ou polyammoniques, comme les appelle M. Hofmann. Ces prévisions se sont réalisées de la manière la plus remarquable. On en jugera par les résultats suivants, que nous allons exposer d'après le Mémoire de l'auteur.

Action du chloroforme sur l'aniline. — Lorsqu'on chauffe dans un tube scellé à la lampe de 180 à 290° un mélange de volumes égaux d'aniline et de chloroforme, on obtient après le refroidissement une masse dure et cristalline, de couleur brune et renfermant des chlorhydrates d'aniline et d'une base nouvelle. Pour isoler cette base, on jette le produit brun précédent sur un filtre et on lave à l'eau distillée. Le chlorhydrate d'aniline se dissout d'abord, et il arrive un moment où les eaux de lavage étant traitées par la potasse, il se sépare un corps qui montre de la tendance à se solidifier. On traite alors le résidu brun par l'eau tiède, on filtre le liquide pour en séparer une matière de nature résineuse et on décompose la dissolution par la potasse ou l'ammoniaque. On lave à l'eau le précipité ainsi obtenu et on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool faible.

Ainsi purifiée, la nouvelle base se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre cristalline; quelquefois on l'obtient en petites écailles. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle forme avec les acides des combinaisons cristallisables dont les solutions sont précipitées par la potasse et l'ammoniaque. Ces sels ne sont pas très-stables.

La constitution de la nouvelle base peut être exprimée par la formule

$$C^{25}H^{12}Az^2 = Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2H)'' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H \end{matrix} \right.$$

M. Hofmann propose de lui donner le nom de *formyl-diphényl-diamine.*

Elle est formée par deux molécules d'aniline liées ensemble par le

(1) L'action de l'ammoniaque sur la liqueur des Hollandais ou sur le bromure d'éthylène, étudiée d'abord par M. Cloëz, a fait l'objet d'une communication antérieure de M. Hofmann. Vu l'abondance des matières, nous renvoyons à notre prochain numéro le compte rendu des expériences intéressantes qu'il a publiées concernant l'action de la triméthylamine sur le bromure d'éthylène. Je dois rappeler encore que M. Maxwell Simpson a étudié dans mon laboratoire l'action de l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle. (*Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 73.)
A. W.

radical triatomique du chloroforme $(C^2H)'''$ qui y est substitué à 3 équivalents d'hydrogène. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Aniline.}}{4C^{12}H^7Az} + \underset{\text{Chloroforme.}}{C^2HCl^3} = \underset{\text{Chlorhydrate de la nouvelle base.}}{C^{26}H^{12}Az^2,HCl} + \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{2C^{12}H^7Az,HCl}$$

La nouvelle base correspond à 2 molécules d'ammoniaque; néanmoins, comme un très-grand nombre de bases polyammoniques, elle est monacide. Son chlorhydrate renferme $C^{26}H^{12}Az^2,HCl$. Il forme avec le chlorure de platine un sel double $C^{26}H^{12}Az^2,HCl,PtCl^2$.

Transformation des diamides, cyanate et sulfocyanure de phényle. — Parmi les nombreux et intéressants dérivés de l'aniline dont on doit la connaissance à M. Hofmann, il en est deux, la carbanilide et la sulfocarbanilide, qui se forment dans un très-grand nombre de réactions. Le premier de ces corps prend naissance par l'action du gaz phosgène sur l'aniline, le second est le produit de la réaction de l'aniline sur le bisulfure de carbone. La composition et la constitution de ces corps s'expriment par les formules suivantes :

$$\text{Carbanilide} \quad C^{26}H^{12}Az^2O^2 = \left\{\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

$$\text{Sulfocarbanilide} \quad C^{26}H^{12}Az^2S^2 = \left\{\begin{matrix}(C^2S^2)'' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Ces deux substances correspondent à l'urée et au sulfocyanure d'ammonium. Sous l'influence du chlorure de zinc, de l'acide phosphorique anhydre ou même de l'acide chlorhydrique anhydre, la carbanilide se transforme en cyanate de phényle (1)

$$\underset{\text{Carbanilide.}}{C^{26}H^{12}Az^2O^2} = \underset{\text{Phénylamine ou aniline.}}{C^{12}H^7Az} + \underset{\text{Cyanate de phényle.}}{C^{12}H^5AzO^2}$$

Le cyanate de phényle se forme aussi lorsqu'on distille l'oxanilide avec de l'acide phosphorique anhydre. On peut admettre que dans cette réaction l'oxanilide $C^{28}H^{12}Az^2O^4$ commence par se transformer en carbanilide $C^{26}H^{12}Az^2O^2$ en perdant de l'oxyde de carbone.

Le cyanate de phényle subit une transformation remarquable au contact de la triéthylphosphine. Il suffit de plonger dans une assez grande quantité de cyanate une baguette imprégnée de la base phos-

(1) Ce dédoublement de la carbanilide rappelle la transformation de l'urée en acide cyanique sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, réaction récemment découverte par M. Wehrlein. (*Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 72.) A. W.

phorée pour qu'au bout de quelques instants le liquide se prenne en masse, avec un dégagement de chaleur très-considérable. La nouvelle matière, cristallisée de l'alcool bouillant, se présente sous forme de magnifiques tables rectangulaires. C'est du cyanurate de phényle, polymère du cyanate et évidemment formé en vertu d'une action de contact.

La sulfocarbanilide distillée avec de l'acide phosphorique anhydre se transforme facilement en sulfocyanure de phényle. Ce corps constitue un liquide incolore, transparent, d'une densité de 1,135 à 15°,5. Il bout à 222° sous la pression de 0,762. Il est l'analogue du sulfocyanure d'allyle (huile essentielle de moutarde). La potasse alcoolique le transforme en sulfocarbanilide et finalement en carbanilide.

Chauffé lentement avec l'aniline, le sulfocyanure de phényle se concrète et régénère la sulfocarbanilide.

Une réaction semblable s'effectue par l'ammoniaque, avec production d'un composé cristallin qui constitue la phénylsulfocarbamide.

$$\underset{\text{Sulfocyanure de phényle.}}{C^{14}H^5AzS^2} + H^3Az = \underset{\text{Phényl-sulfocarbamide.}}{C^{14}H^8Az^2S^2}$$

Cette dernière substance est la thiosinnamine de la série phénylique. Elle possède les caractères d'une base faible. Le sulfocyanure de phényle se combine facilement avec un grand nombre d'ammoniaques composées. Ainsi, un mélange de cyanate phénylique et de naphtylamine se concrète presque instantanément en produisant la *phnényl-naphtyl-sulfocarbamide.*

$$C^{14}H^5AzS^2 + C^{20}H^9Az = C^{34}H^{14}Az^2S^2.$$

Cette nouvelle matière peut être envisagée comme une urée sulfurée de la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^2S^{2''} \\ C^{12}H^5, C^{20}H^7 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Éthylène-phénylamine et ses dérivés. — Un mélange de 1 vol. de bromure d'éthylène et de 2 volumes d'aniline, exposé pendant 2 heures à la température de l'eau bouillante, ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline d'une solidité plus ou moins grande. Cette masse est principalement formée de bromhydrate d'aniline. Elle contient en outre trois nouvelles bases organiques; ces substances se forment en quantités très-différentes. Un corps magnifiquement cristallisé, difficilement soluble dans l'alcool, prédomine parmi les produits de la réaction; les deux autres bases, dont l'une est très-soluble, l'autre insoluble dans l'alcool, ne se forment qu'en très-petite quantité.

Le produit principal de la réaction est une base que M. Hoffmann désigne sous le nom d'éthylène-phénylamine.

A l'état de pureté, c'est une matière cristalline, blanche, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, fusible à 148°, bouillant vers 300°, non sans se décomposer en grande partie. Ses solutions sont neutres au papier. Elle se dissout facilement dans les acides, surtout à l'aide de la chaleur.

Sa composition est représentée par la formule :

$$C^{16}H^{9}Az = \left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4})'' \\ C^{12}H^{5}\end{matrix}\right\}Az \quad (1)$$

confirmée par l'analyse du chlorhydrate et du chloroplatinate. Ces sels renferment :

Chlorhydrate	$C^{16}H^{9}Az,HCl$
Chloroplatinate	$C^{16}H^{9}Az,HCl,PtCl^{2}$.

La formation de l'éthylène-phénylamine s'accomplit en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Phémylanine.}}{2C^{14}H^{7}Az} + \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^{4}H^{4}Br^{2}} = \underset{\text{Bromhydrate de phénylamine.}}{C^{12}H^{6}Az,HBr} + \underset{\text{Bromhydrate d'éthylène-phénylamine.}}{C^{16}H^{9}Az,HBr}$$

En étudiant l'action du bromure d'éthylène sur l'aniline, M. Natanson a obtenu une base qu'il désigne sous le nom d'*acétylaniline*, et que

(1) La base $C^{16}H^{9}Az$ est évidemment une ammoniaque composée de glycol. Elle dérive par substitution de la base $\left.\begin{matrix}C^{4}H^{4} \\ H\end{matrix}\right\}Az$ (acétylamine de Natanson). Je dirai à cette occasion que les ammoniaques du glycol doivent appartenir à trois types différents, savoir :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{4} \\ H\end{matrix}\right\}Az = C^{4}H^{5}Az = C^{4}H^{6}O^{4} + AzH^{3} - 2H^{2}O^{2}$$

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{4} \\ H^{2}\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}AzH \\ O^{2}\end{matrix}\right. = C^{4}H^{7}AzO^{2} = C^{4}H^{6}O^{4} + AzH^{3} - H^{2}O^{2}$$

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{4} \\ H^{4}\end{matrix}\right\}Az^{2} = C^{4}H^{8}Az^{2} = C^{4}H^{6}O^{4} + 2AzH^{3} - 2H^{2}O^{2}.$$

Je me propose de préparer ces alcaloïdes en partant du glycol. La base $C^{4}H^{7}AzO^{2}$ pourrait se former par l'action de l'ammoniaque sur le composé $C^{4}H^{5}ClO^{2}$, que j'ai déjà obtenu. Il est possible qu'elle se résolve en eau et en $C^{4}H^{5}Az$.

Je ferai observer encore que l'acédiamine de M. Strecker $C^{4}H^{6}Az^{2}$, produit de l'action de l'ammoniaque sur l'acétamide, ne se rattache pas aux ammoniaques du glycol proprement dit. On peut y admettre l'existence d'un radical diatomique $(C^{4}H^{2})''$ et en exprimer la constitution par la formule $\left.\begin{matrix}(C^{4}H^{2})'' \\ H^{2} \\ H^{2}\end{matrix}\right\}Az^{2}$. Dans cette formule le radical $(C^{4}H^{2})''$ est considéré comme diatomique. Il est tétratomique dans la formule $\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2} \\ C^{4}H^{2} \\ C^{4}H^{2}\end{matrix}\right\}Az^{4}$ qui représente la glyoxaline de M. Debus (C = 6). Il y a ici des relations d'isomérie tout à fait semblables à celles qui existent entre l'allyle monoatomique $C^{6}H^{5}$ et le radical triatomique $C^{6}H^{5}$ de la

M. Hofmann regarde comme un isomère de l'éthylène-phénylamine. On connaît encore une troisième base qui offre la même composition que les deux précédentes : c'est la phtalidine de M. Dusart.

Pour fixer la constitution de l'éthylène-phénylamine, M. Hofmann a étudié l'action de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de méthyle sur cette base. Il a obtenu dans ces circonstances des produits cristallisés qui renferment :

$$C^{34}H^{21}Az^2I = \left.\begin{matrix}C^{16}H^9Az\\C^{16}H^9Az\end{matrix}\right\}C^2H^3I$$

$$C^{36}H^{23}Az^2I = \left.\begin{matrix}C^{16}H^9Az\\C^{16}H^9Az\end{matrix}\right\}C^4H^5I$$

L'existence et la composition de ces combinaisons le portent à penser que le véritable équivalent de l'éthylène-phénylamine doit être représenté par la formule $C^{32}H^{18}Az^2$ et que cette base est une diamine. S'il en est ainsi, sa constitution et celle de son chlorure seront exprimées par les formules :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2,Cl^2.$$

Quant aux deux autres bases qui prennent naissance en même temps que l'éthylène-phénylamine dans l'action du bromure d'éthylène sur l'aniline, leur étude n'est pas encore terminée. M. Hofmann a seulement pu s'assurer qu'elles possèdent la même composition que l'éthylène-phénylamine.

Une de ces bases, caractérisée par son extrême solubilité dans l'alcool, se convertit en éthylène-phénylamine par une simple transformation moléculaire.

Action du bichlorure de carbone sur l'aniline. — Le chlorure de carbone C^2Cl^4 réagit sur l'aniline lorsqu'on chauffe les deux corps ensemble à 170° ou 180°, dans des tubes scellés. Pour 1 partie de chlorure on prend 3 parties d'aniline, les deux corps à l'état anhydre. Au bout de 30 heures, le mélange se trouve transformé en une masse noirâtre. En épuisant cette masse par l'eau, on en dissout une partie, une autre partie reste insoluble et à l'état d'une résine plus ou moins solide.

La solution aqueuse fournit, par la potasse, un précipité oléagineux renfermant une proportion très-considérable d'aniline. En faisant bouillir ce précipité dans une cornue avec de la potasse diluée, l'aniline

glycérine. Elles pourraient trouver leur explication dans la double nature du carbone, monoatomique dans l'oxyde de carbone CO, diatomique dans l'acide carbonique CO^2. Au reste, je ne crois pas devoir insister sur cette explication, qui découle des considérations que M. Couper a exposées sur les deux types auxquels appartiennent les combinaisons du carbone. A. W.

asse à la distillation, tandis qu'il reste une huile visqueuse qui se solidifie peu à peu en prenant une structure cristalline. Des lavages à l'alcool froid et une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant rendent ce corps parfaitement blanc et pur, une substance très-soluble d'un rouge cramoisi restant en dissolution.

Des quantités considérables ds la substance cristalline se trouvent quelquefois dans le produit insoluble dans l'eau. On dissout ce produit dans l'acide chlorhydrique, on précipite par la potasse, et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Le corps cristallin ne se dissout pas dans l'eau; il est difficilement soluble dans l'alcool bouillant, et soluble dans l'éther. Par le refroidissement de la solution alcoolique bouillante, il se dépose en tables quadrilatères allongées.

La nouvelle base renferme $C^{38}H^{17}Az^3$, formule qui est confirmée par l'analyse d'un beau chlorhydrate $C^{38}H^{17}Az^3,HCl$, et d'un chloroplatinate $C^{38}H^{17}Az^3,HCl,PtCl^2$.

Cette base se forme en vertu de la réaction suivante :

$$6C^{12}H^7Az + C^2Cl^4 = C^{38}H^{17}Az^3,HCl + 3(C^{12}H^7Az,HCl).$$

Elle dérive évidemment de 3 molécules d'aniline, dont 4 équivalents d'hydrogène sont éliminés par les 4 équivalents de chlore du chlorure de carbone, le carbone entrant dans le système comme molécule diatomique. Le corps nouveau se présenterait ainsi comme une *triamine* de la forme :

$$\left.\begin{matrix} C''^2 \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az^3$$

Néanmoins, la formule de la nouvelle base permet encore une autre interprétation. On pourrait admettre qu'une molécule d'aniline est détruite, et que le carbone du chlorure se combinant avec l'azote, remplace, à l'état de cyanogène, comme molécule monoatomique, l'hydrogène d'un système diammonique. Conformément à cette idée, la nouvelle base se présenterait comme une *diamine*. Ce serait la

cyano-tryphényl-diamine..... $\left.\begin{matrix} C^2Az \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$

analogue à la mélaniline $C^{26}H^{13}Az^3$ ou

cyano-tryphényl-diamine..... $\left.\begin{matrix} C^2Az \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$

Recherches sur la triéthylphosphine, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

M. Hofmann a publié des recherches importantes sur la triéthylphosphine, la plus remarquable des bases phosphorées qu'il ait fait connaître, de concert avec M. Cahours. Il compte faire sur ce sujet un travail de longue haleine; mais comme les résultats sont difficiles et lents à obtenir il se propose de les faire connaître au fur et à mesure, quitte à les grouper plus tard en un ensemble complet.

Parmi les réactions nombreuses et inattendues qu'offre cet alcali, il faut compter celles qui se produisent lorsqu'il est traité par les chlorures, bromures ou iodures organiques.

Le dibromure d'éthylène, dont M. Hofmann s'est servi, mis en contact avec la triéthylphosphine, donne naissance à une réaction énergique ; une substance cristalline blanche se précipite immédiatement. Si la réaction s'opère en présence d'un grand excès d'éther anhydre, le dépôt des cristaux est retardé, et n'a lieu qu'au moment où l'on porte le tout au bain-marie dans un appareil convenable. Après avoir chassé l'éther et l'excès de bromure par distillation, on retrouve dans la cornue un résidu qui est formé de plusieurs bromures, dont la nature varie suivant la rapidité de la réaction. En dissolvant dans l'alcool, précipitant par l'éther, et répétant trois ou quatre fois ce traitement, on finit par obtenir un produit de composition constante. C'est une masse cristalline, sans odeur, très-soluble dans l'eau, et même dans l'alcool absolu, mais insoluble dans l'éther anhydre. Ce corps renferme $C^{16}H^{19}PhBr^2$, et est formé par conséquent par l'union d'un équivalent de triéthylphosphine avec un de bromure.

$$C^{16}H^{19}PhBr^2 = C^{12}H^{15}Ph + C^4H^4Br^2$$

Le brome dans ce composé est à deux états différents : l'azotate d'argent en effet en précipite la moitié à froid, sans attaquer l'autre moitié, même à l'ébullition ; par le contact avec de l'oxyde d'argent fraîchement précipité, le résultat change et tout le brome est éliminé.

Dans le premier cas, si on ajoute un excès d'azotate d'argent et si on sursature par l'acide chlorhydrique, on obtient un chlorure qui, avec le bichlorure de platine, donne un beau composé jaune cristallisé en aiguilles et renfermant $C^{16}H^{19}BrPhCl,PtCl^2$. Le chlorure d'or donne de même un chlorure double de la formule $C^{16}H^{19}BrPhCl,AuCl^3$.

Dans le deuxième cas, tout le brome étant éliminé, on obtient une solution alcaline qui, saturée par l'acide chlorhydrique, donne avec le

(1) *Chemical Gazette*. N° 384. Octobre 1858, p. 395.

bichlorure de platine un sel de la formule $C^{16}H^{18}PhCl,PtCl^2$, et avec le chlorure d'or une combinaison $C^{16}H^{18}PhCl,AuCl^3$. Ces sels cristallisent.

On peut dès lors comprendre l'action du bromure d'éthylène sur la triéthylphosphine. Le résultat est du bromure de phosphonium, dans lequel le quatrième équivalent d'hydrogène est remplacé par la molécule C^4H^4Br (éthyle bromé ?)

Bromure de triéthyl-brométhylène phosphonium $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^4Br\end{matrix}\right\}Ph,Br.$

Sous l'influence de l'oxyde d'argent, ce bromure donne une solution alcaline renfermant la base :

$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\C^4H^3\end{matrix}\right\}PhO,HO$ hydrate d'oxyde de triéthyl-vinylphosphonium.

M. Hofmann a reconnu par l'expérience que ce produit n'était pas le seul qui prît naissance dans cette circonstance, mais qu'il est le principal ; il se forme en même temps du bromhydrate de triéthylphosphine et du bromure de triéthylphosphonium.

$$\underset{\text{Triéthylphosphine.}}{3(C^4H^5)^3Ph} + C^4H^4Br^2 = \underset{\text{Bromhydrure de triéthylphosphine.}}{(C^4H^5)^3Ph,HBr} + \underset{\text{Bromure de triéthyl-vinylphosphonium.}}{\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3\\C^4H^3\end{matrix}\right\}Ph,B^3.}$$

Certains composés sulfurés réagissent sur la triéthylphosphine comme le soufre libre pour former le beau composé $(C^4H^5)^3Ph,S^2$ que M. Hofmann a déjà fait connaître ; le bisulfure d'azote AzS^2 est dans ce cas.

Le sulfure de carbone attaque aussi vivement la triéthylphosphine ; mais le résultat est différent. Mélangés à l'état de pureté, les deux corps se combinent avec explosion ; mais si on les étend avec l'éther anhydre, on obtient un corps qui se sépare en belles paillettes cramoisies. Ce phénomène est si net, qu'on peut s'en servir pour reconnaître la triéthylphosphine.

Le corps ainsi produit est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool ; cristallisé dans ce dernier, il rappelle l'acide chromique ; il est fusible à 95° c. environ, volatil même à la température ordinaire, et très-facilement à la température de l'eau bouillante. Il possède tous les caractères d'une base faible ; soluble dans l'acide chlorhydrique, il est précipité de cette solution par la potasse et l'ammoniaque, et donne des composés définis avec le chlorure de platine et le chlorure d'or. Les analyses de ce corps rouge conduisent à la formule

$$C^{14}H^{15}Ph,S^4 = C^{12}H^{15}Ph + C^2S^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Ph + C^2S^4.$$

Il est donc formé par l'union d'un équivalent de triéthylphosphine avec deux de sulfure de carbone. En présence de l'humidité il se décompose à la longue, dégage de l'hydrogène sulfuré, et donne du sulfure de triéthylphosphine

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Ph,S^2.$$

La constitution de ce corps peut être comparée à celle de l'acide sulfocarbonique que l'on obtient à l'état de sel ammonical par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur le sulfure de carbone. Si, en effet, dans la formule NH^3,C^2S^4, nous remplaçons l'azote par le phosphore, et l'hydrogène par l'éthyle, c'est-à-dire l'ammoniaque par la triéthylphosphine, nous arrivons à la formule H^3Ph,C^2S^4.

La triéthylphosphine se comporte de même avec le sulfure de carbone ; la triéthylarsine donne au bout de quelque temps un produit semblable qui n'a pas encore été examiné ; la triéthylstibine n'est pas attaquée par le sulfure de carbone.

Action de la potasse sur la pélosine, par **M. GREVILLE WILLIAMS** (1).

Quand on fait digérer avec de l'eau froide l'extrait médicinal de *Pareira brava*, la pélosine que celui-ci contient reste, par suite de son insolubilité, à l'état de poudre d'un brun pâle.

Si l'on distille l'alcali ainsi obtenu avec de la potasse, en prenant des précautions pour empêcher que la matière en se boursouflant ne passe dans le récipient, on voit, lorsque la plus grande partie de l'eau est chassée et que la potasse est entrée en fusion, le produit distillé prendre un aspect laiteux. Si l'on introduit alors dans la tubulure de l'alambic une baguette de sapin mouillée d'acide chlorhydrique, elle prend une belle couleur cramoisie due à la présence du pyrrol. A la fin de la distillation, il se dégage des torrents de gaz combustible.

Le liquide distillé saturé par l'acide chlorhydrique, filtré pour séparer les produits de décomposition du pyrrol, évaporé à sec, repris par l'alcool, évaporé de nouveau, donne un résidu coloré. On le reprend par l'eau, on y ajoute quelques gouttes de bichlorure de platine qui précipitent la matière colorante, on filtre ; l'on ajoute enfin à la liqueur filtrée un excès de sel de platine et on laisse reposer plusieurs heures. Au bout de ce temps, elle est remplie de cristaux brillants ; on sépare ceux-ci, on évapore sous la machine pneumatique, on recueille

(1) *Chemical Gazette*, N° 381, p. 321. Septembre 1858.

les nouveaux cristaux, et ainsi de suite. M. Greville Williams a recueilli ainsi sept échantillons successifs, dans chacun desquels il a exécuté la détermination du platine. Dans les trois premiers il a trouvé les nombres 41,01—41,7—41,—7 qui correspondent au chloroplatinate de méthylamine, lequel exige Pt = 41,6; dans les trois derniers, il a trouvé de même des nombres correspondant au sel d'éthylamine ou de diméthylamine.

De ces faits M. Greville Williams conclut que la pélosine traitée par la potasse fondue donne de l'éthylamine, de la méthylamine et du pyrrol.

Recherches sur le cyclamen (2e et 3e parties), par **M. DE LUCA** (1).

M. de Luca a retiré des tubercules du cyclamen une matière sucrée qui possède toutes les propriétés de la mannite. Pour l'extraire, il filtre le jus du cyclamen, le laisse fermenter, fait bouillir pour coaguler la cyclamine, évapore au bain-marie la liqueur filtrée et reprend le résidu par l'alcool; celui-ci laisse déposer bientôt de petits cristaux qui offrent toutes les propriétés et la composition de la mannite.

L'auteur, ayant abandonné une solution aqueuse de cyclamine dans des tubes fermés, a vu une matière blanche amorphe se déposer dans ce liquide; il suppose que ce corps est un isomère de la cyclamine et qu'il se forme sous l'influence prolongée de la lumière.

Lorsqu'on laisse à l'air libre une solution aqueuse de cyclamine, elle se recouvre bientôt d'une espèce de végétation d'un rouge pourpre; des tubercules de cyclamen coupés en tranches et exposés à une douce chaleur se colorent en rouge et deviennent le foyer d'une production assez active de cryptogames; enfin, lorsqu'on laisse une solution de cyclamine sécher à l'air, le dépôt absorbe l'humidité et se recouvre de végétations identiques aux précédentes. M. Montagne a examiné ces productions cryptogamiques et y a découvert une nouvelle algue qu'il a nommée *Hygrocrosis cyclaminæ*.

CHIMIE ANIMALE.

Action de la potasse sur la laine, par **M. GREVILLE WILLIAMS** (2).

MM. Limpricht et Schwanert ont fait connaître en 1857 que la corne distillée avec de la potasse donnait naissance à de l'amylamine pure. Ce

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, T. LXVII, p. 295 et 328 Août 1858.

(2) *Chemical Gazette*, p. 309.

curieux résultat a engagé M. Greville Williams à essayer la même réaction sur la laine. En distillant avec précaution, dans un alambic en fer, de la laine avec de la potasse fondue, recueillant le produit de la distillation dans l'acide chlorhydrique, et examinant les chlorures ainsi formés, il a obtenu, en traitant leur solution par la potasse, une huile qu'il a purifiée, distillée, etc. Elle bouillait entre 80° et 100°, et son odeur faisait présumer qu'elle consistait en un mélange d'amylamine et de butylamine. La précipitation de cette huile dissoute dans l'acide chlorhydrique, par le bichlorure de platine, a donné deux sels cristallisés de solubilité différente, et dans lesquels le platine a été dosé. Les nombres ainsi obtenus concordaient avec ceux qu'exigent les formules ($C^{10}H^{13}N,HCl,PtCl^2$) et ($C^8H^{11}N,HCl,PtCl^2$). M. Greville Williams en conclut que la laine distillée avec la potasse fondue donne comme produits volatils principaux de l'amylamine et de la butylamine.

Présence de la xanthine dans l'économie comme élément normal; identité de la sarcine et de l'hypoxanthine, par M. SCHERER (1).

L'oxyde xanthique ou la xanthine $C^{10}H^4Az^4O^4$, découvert par Marcet dans certains calculs, et dont les curieuses relations de composition avec l'acide urique $C^{10}H^4Az^4O^6$ ont été découvertes par MM. Liebig et Wöhler, forme d'après M. Scherer un élément normal de l'économie. Ce chimiste l'a rencontré dans l'urine, dans la rate, dans le pancréas, dans le cerveau, dans le foie du bœuf, dans le thymus du veau, dans la chair musculaire du bœuf, du cheval, des poissons; enfin, dans la rate et dans le foie, dans certaines affections morbides de ces organes. Il est généralement accompagné d'hypoxanthine, et dans la rate, le foie et le cerveau, d'acide urique.

M. Strecker a décrit il y a quelque temps, sous le nom de sarcine, une base organique qu'il a retirée du liquide musculaire (2). On sait, d'un autre côté, que M. Scherer (3) a retiré de la rate une substance azotée qu'il a nommée hypoxanthine. Il annonce aujourd'hui que ces deux principes sont identiques.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 314. [Nouv. sér., T. XXXI.] Septembre 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CII, p. 204, 1857. Et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIII, p. 338.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXIII, p. 328. 1850.

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur la dérivation de quelques combinaisons et sur la manière de les formuler, par **M. C. C. WELTZIEN** (1).

Lorsque l'on compare la composition de l'alcool $C^4H^5.HO^2$ à celle de l'éther chlorhydrique $C^4H^5.Cl$, on voit que, dans celui-ci, le chlore tient la place du groupe HO^2 de l'alcool. Cela revient à dire que le chlore qui, dans la plupart des réactions de la chimie organique, se substitue à H, peut, dans d'autres cas, se substituer au groupe HO^2.

Si je ne me trompe, M. Williamson est le premier chimiste qui ait appelé l'attention sur ce mode particulier de substitution (2). J'y ai insisté moi-même à diverses reprises, notamment dans une note sur la théorie des combinaisons glycériques (3).

M. Weltzien revient sur ce sujet et le développe dans la note dont nous rendons compte.

Il propose de représenter la constitution de la glycérine et des chlorhydrines par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H.H.H. \end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H.H. \\ Cl \end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix} CH^5 \\ H \\ Cl.Cl \end{matrix}\right\}O^2 \qquad \begin{matrix} C^6H^5 \\ Cl.Cl.Cl. \end{matrix}$$

glycérine. monochlorhydrine. bichlorhydrine. trichlorhydrine.

Dans la note précitée, j'avais représenté la monochlorhydrine par la formule $\begin{matrix} H \\ H \\ Cl \end{matrix} C^6H^9 \begin{matrix} O^2 \\ O^2 \end{matrix}$, où le chlore occupe également une position distincte, intermédiaire entre l'hydrogène et l'oxygène typiques qu'il remplace. Il n'est pas inutile de rappeler que, dans la même note, j'ai montré que la monochlorhydrine et la dichlorhydrine devaient être rapportées, non pas au type eau comme la glycérine, ou au type hydrogène comme la trichlorhydrine, mais à *une combinaison de ces deux types*. Quoi qu'il en soit, je préfère la notation indiquée par M. Weltzien, et je m'en suis servi moi-même pour exprimer la combinaison d'un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 33. [Nouv. série. T. XXXII]. Octobre 1858.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, T. VII, p. 11.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XLIII, p. 495. *Ibid.* T. LI, p. 94. *Comptes rendus*, T. XLVI, p. 123 et T. XLVII, p. 420.

corps analogue à la chlorhydrine, appartenant comme elle à un type mixte ; je veux parler de la combinaison d'aldéhyde, d'alcool et d'acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^4\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$ que nous avons récemment découverte, M. Frapolli et moi (1). Les développements de l'auteur concernant ce mode particulier de notation n'ont donc pas le mérite d'une entière nouveauté. Ce qu'il y a de nouveau et d'ingénieux dans sa note, le voici :

M. Weltzien admet la possibilité d'une substitution de O au groupe HO^2. Cette pensée le conduit à représenter de la manière suivante la constitution de l'épichlorhydrine de M. Berthelot :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H.H.H.\end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix}C^6H^5\\O.O.Cl.\end{matrix}\right\}$$

Glycérine. Epichlorhydrine.

On voit que, dans l'épichlorhydrine, chacune des molécules d'oxygène remplace un groupe HO^2 de la glycérine. Nous ferons remarquer que cette idée nouvelle et ingénieuse conduit à supposer qu'il existe entre la trichlorhydrine et l'épichlorhydrine des relations analogues à celles que l'on remarque entre le perchlorure de phosphore et le chloroxyde.

M. Weltzien applique cette notation à un certain nombre d'autres combinaisons, parmi lesquelles nous ferons remarquer les suivantes :

$\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\K.K\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\K\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\K\\O\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\Cl.Cl\end{matrix}\right\}$	$\begin{matrix}Cr^2O^4\\O.O\end{matrix}$
Chromate neutre de potasse.	chlorochromate de potasse.	bichromate de potasse.	ac. chloro-chromique.	anhydride chromique.
$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H.H\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H.Na\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\NaNa\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\Na\\O\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\Cl.Cl\end{matrix}\right\}$
acide sulfurique.	sulfate ac. sodique.	sulfate sodique.	sulfate de sodium-oxyle. (sulfate ac. de soude anhydre.)	chlorure sulfurique.
$\left.\begin{matrix}PhO^2\\H.H.H\end{matrix}\right\}O^6$	$\left.\begin{matrix}PhO^2\\H.H\\O\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}PhO^2\\H\\O.O\end{matrix}\right\}O^2$	$\begin{matrix}PhO^2\\O.O.O\end{matrix}$	$\begin{matrix}PhO^2\\Cl.Cl.Cl\end{matrix}$
acide phosphorique.	ac. pyrophos-phorique.	acide méta-phosphorique.	ac. phospho-rique anhydre.	chloroxyde de phosphore.
	$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\H.C^4Cl^5\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\C^4Cl^5\\O\end{matrix}\right\}O^2$	etc.	
	oxalate d'éthyle pentachloré.	metoxalate d'éthyle pentachloré,—acide chloroxalovinique anhydre (Malaguti).		

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. 1, p. 182.

Parmi les combinaisons précédentes, quelques-unes renferment, dans la notation proposée par M. Weltzien, un nombre impair d'équivalents d'oxygène. En adoptant les équivalents de Gerhardt, il devient impossible de représenter ces combinaisons sans doubler les formules. M. Weltzien tire de l'existence de pareils composés à nombre impair d'équivalents d'oxygène, un argument contre l'idée de Gerhardt que l'oxygène, le soufre, etc., sont des radicaux diatomiques et possèdent des équivalents exprimés par les nombre 16, 32, etc. M. Weltzien convient que, dans la grande majorité des combinaisons, ces éléments figurent avec les équivalents O=16 et S=32 et sont diatomiques; mais il admet que, dans certains cas, ils peuvent se scinder en 2 molécules monoatomiques avec les équivalents O=8 et S=16. Ce qui le confirme dans cette idée, c'est l'existence de sels parfaitement définis et renfermant un nombre impair de molécules d'eau de cristallisation. Au reste, cette séparation de la molécule diatomique du soufre et de l'oxygène en deux molécules monoatomiques ne lui paraît pas un fait sans analogie en chimie. Il rappelle que l'éthylène C^4H^4 et le propylène C^6H^6 diatomiques se divisent en aldéhydène C^4H^3 et en allyle C^6H^5 monoatomiques et en hydrogène.

La question soulevée par M. Weltzien est très-grave. Je ne la résoudrai pas dans le même sens que lui. D'abord, en ce qui concerne l'eau de cristallisation, il est évident qu'elle constitue un élément accessoire à la molécule chimique proprement dite, quelque chose qui y est ajouté et qui intervient seulement dans la formation du cristal. Dès lors il semble tout naturel qu'il faille, dans certains cas, pour qu'un cristal soit formé, que 2 molécules d'un sel se combinent avec un certain nombre d'équivalents d'eau. Il n'y a donc aucun inconvénient à doubler les formules des sels renfermant dans la notation ordinaire (O=8) un nombre impair de molécules d'eau. Il est bien entendu que ces formules doublées représentent, non pas la constitution du sel proprement dit, mais celle du cristal.

Quant à l'autre argument de M. Weltzien, savoir : que les radicaux diatomiques oxygène (=16), soufre (=32), peuvent se scinder en deux molécules monoatomiques, aussi bien que les radicaux diatomiques de la chimie organique se séparent en radicaux monoatomiques et en hydrogène, j'avoue qu'il me frappe encore moins que le précédent. Il n'y a en effet qu'une analogie fort éloignée entre la décomposition d'un radical formé de plusieurs éléments, et la séparation en deux molécules d'un corps réputé simple.

Reste l'argument tiré de l'existence de certaines combinaisons défi-

nies telles que le bichromate de potasse, le pyrophosphate de soude, etc., renfermant un nombre impair d'équivalents d'oxygène. Je ferai remarquer d'abord que ces combinaisons sont fort peu nombreuses, et que le dernier mot de la science n'est pas dit sur la plupart d'entre elles. Est-on bien fixé sur la constitution de l'acide pyrophosphorique? M. Weltzien écrit avec raison la formule du chromate neutre de potasse :

$$\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4$$

Le bichromate ne serait-il pas une combinaison de ce chromate neutre avec l'acide chromique anhydre? Cela trancherait la difficulté, et l'on conçoit que dans les cas analogues la duplication des formules serait un moyen naturel et légitime de sortir d'embarras.

Quoi qu'il en soit, il ne faut pas perdre de vue qu'on ne connaît aucune combinaison renfermant un nombre impair de molécules d'oxygène (O=8), dans un équivalent représenté par 4 vol. de vapeur. Ce fait a une importance capitale et me paraît dominer toute la question.

Envisageant cette question sous un autre point de vue, j'ajoute que les formules HO et RO me paraissent incompatibles avec la théorie des types. Représenter l'eau, l'alcool, l'éther par les formules :

$$HO \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\O\end{matrix}\right\}$$

c'est évidemment méconnaître l'analogie de structure moléculaire qui existe entre ces trois corps et qui ne peut s'exprimer que par les formules $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ et $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ ou mieux encore par les formules $H^2\cancel{O}$ $\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\cancel{O}$ $\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^5\\\cancel{C}^2H^5\end{matrix}\right\}\cancel{O}$ A mon sens, le rapprochement que l'on a fait de l'eau, de l'alcool, de l'éther, des acides monobasiques, etc., est une des plus belles conceptions de la chimie moderne. Cette conception forme la clef de voûte de la théorie des types; la méconnaître, c'est ruiner celle-ci, et on la méconnaît en écrivant l'eau HO. Quelques chimistes, et je suis du nombre, écrivent depuis des années la formule de l'eau H^2O^2 et conservent cette notation plutôt par habitude que par conviction. Je pense qu'elle sera abandonnée un jour ou l'autre.

La formule H^2O (=18), qu'on peut écrire $H^2\cancel{O}$, est en effet préférable. Entre autres avantages, elle présente celui de s'adapter à la loi des volumes.

CHIMIE MINÉRALE

Sur quelques sels, par **M. C. Von HAUER** 1).

Sulfate double de manganèse et de potasse. — Ce sel, déjà obtenu par M. Pierre, cristallise par l'évaporation spontanée de solutions renfermant la potasse et le protoxyde de manganèse à équivalents égaux. Il forme de longs prismes roses, transparents, ne s'effleurissant pas à l'air. Il renferme quatre atomes d'eau de cristallisation, et a pour formule : $KO\,SO^3+MnO\,SO^3+4HO$.

Acéto-azotate de strontiane. — Ce sel s'obtient en laissant évaporer une solution qui renferme équivalents égaux d'azotate et d'acétate de strontiane. Il cristallise en belles tables inaltérables à l'air. La cristallisation se fait mieux quand la solution est un peu acide. Le sel perd toute son eau à 100°; chauffé davantage, il détonne en produisant une belle flamme pourpre. La formule de cette combinaison :

$$C^4H^3SrO^4+AzO^5SrO+3HO$$

est analogue à celle de sel de baryte obtenu par M. Lucius (2).

$$C^4H^3BaO^4+AzO^5BaO+8HO.$$

qui n'en diffère que par l'eau de cristallisation.

Solubilité des sulfates doubles de cobalt et de potasse, de nickel et de potasse, de cobalt et d'ammoniaque, de nickel et d'ammoniaque. — Les sulfates doubles de nickel et de potasse, de nickel et d'ammoniaque, sont moins solubles que les sels correspondants de cobalt; en faisant évaporer rapidement et cristalliser à plusieurs reprises une solution renfermant en même temps le sulfate double de nickel et celui de cobalt, on arrive à avoir à la fin une solution colorée en rose.

La différence de solubilité est assez grande, comme on peut le voir par le tableau suivant :

100 parties de la solution renferment :

	AzH^4O,SO^3 $+NiO,SO^3$	KaO,SO^3 $+NiO,SO^3$	AzH^4O,SO^3 $+CoO,SO^3$	KaO,SO^3 $+CoO,SO^3$
20° à	9,395	8,729	14,927	13,968
40°	13,253	12,270	20,782	19,539
60°	18,622	17,555	25,579	24,372
80°	23,094	22,021	32,988	31,816

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 431. N° 15. 1858.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXII, p. 459.

Sur les carbonates de sesquioxydes, par **M. WALLACE** (1).

Bien des recherches ont été déjà entreprises pour fixer la véritable composition de ces corps : M. Wallace espère être parvenu à les préparer d'une manière bien définie au moyen des précautions suivantes. Les chlorures des métaux sont précipités par des solutions froides et très-étendues de carbonate de soude, et les précipités, lavés à l'eau froide, sont séchés sur l'acide sulfurique à la température ordinaire. L'auteur a obtenu ainsi les composés suivants :

Carbonate d'aluminium	$3Al^2O^3.2CO^2 + 9HO$
Carbonate de chrome	$Cr^2O^3.CO^2 + 4HO$
Carbonates de fer	$3Fe^2O^3.CO^2 + 6HO$
	$3Fe^2O^3.CO^2 + 4HO$
	$9Fe^2O^3.CO^2 + 12HO$

L'instabilité de ces composés, la difficulté d'enlever au précipité la dernière portion du carbonate alcalin, laissent à craindre que, surtout pour les carbonates ferriques, les produits soumis à l'analyse n'aient pas été parfaitement purs.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Notices minéralogiques, par **M. C. SCHNABEL** (2).

Zinc hydrocarbonaté de Ramsbeck. — Ce minéral se trouve en quantités considérables dans les mines de plomb et de blende de Ramsbeck en Westphalie, dans les anciennes galeries et sur les haldes, sur lesquelles il forme un enduit blanc.

Il a donné à l'analyse :

Oxyde de zinc	64,04
Oxyde de cuivre	0,62
Peroxyde de fer et alumine	2,48
Chaux	0,52
Acide carbonique	12,30
Eau d'hydratation	13,59
Eau hygroscopique	2,02
Résidu siliceux insoluble dans l'acide chlorhydrique	3,88
Magnésie, prot. de manganèse, acide sulfurique	traces
	99,45

(1) *Chemical Gazette.* N° 385. November. I, p. 411.
(2) *Poggendorff's Annalen*, T. CV, p. 144. N° 9. 1858.

Ces chiffres répondent à la formule connue $ZnO\ CO^2 + 2\ ZnO\ HO$. M. C. Schnabel a aussi analysé un zinc hydrosilicaté de Cumillas (Espagne) ; une blende de Burbach, près Siegen, dans laquelle les sulfures FeS et ZnS sont dans le rapport de 1 à 5 ; un échantillon d'acide antimonieux de Eisern, près Siegen ; un fer oolitique de Hersbruck, près Nuremberg, et une dolomie remplissant le têt d'un échinoderme fossile d'Ingolstadt (Bavière).

Sur le zinc hydrocarbonaté d'Espagne, par MM. T. PETERSEN et E. VOIT (1).

L'hydrocarbonate de zinc de Santander près Cumillas (Espagne) n'a pas une composition invariable. Des fragments pris de l'intérieur de gros échantillons ont donné à l'analyse en moyenne

ZnO	73,1
CO^2	15,1
HO	11,8
	100,0

ce qui correspond au précipité obtenu par Lefort en mélangeant, à la température de l'ébullition, un sel de zinc avec du carbonate de soude ($8ZnO.3Co^2.6HO$).

Après trois mois, la composition des mêmes morceaux avait changé et était devenue :

ZnO	74,73
CO^2	13,81
HO	11,45
	99,99

ou : $ZnO\ CO^2 + 2ZnO\ HO$.

Exposé à une douce chaleur, l'hydrocarbonate de zinc perd en très-peu de temps des quantités notables d'eau et d'acide carbonique.

Action de solutions salines étendues sur quelques silicates, par M. H. EICHHORN (2).

Lorsqu'on met en présence certaines zéolithes réduites en poudre et des solutions salines étendues, il y a souvent échange de la base du sel avec l'une des bases à un atome d'oxygène que renferme le silicate.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. T. CVIII, p. 48, [Nouvelle série, T. XXXII. Octobre 1858.

(2) *Poggendorff's Annalen*, T. CX, p. 126. N° 1. 1858.

C'est ainsi qu'en laissant digérer pendant longtemps de la chabasie avec du chlorure de sodium, l'auteur a obtenu un minéral renfermant plus de soude et moins de chaux que la chabasie employée. Voici les analyses comparatives de la chabasie naturelle et de la chabasie laissée pendant 10 jours en présence d'une solution au dixième, renfermant un poids de chlorure de sodium égal au poids de la chabasie :

	CHABASIE	ALTÉRÉE
Silice	47,44	48,31
Alumine	20,69	21,04
Chaux	10,37	6,65
Potasse	0,65	0,64
Soude	0,42	5,40
Eau	20,18	18,33
	99,75	100,37

Avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, il y a aussi remplacement d'une certaine quantité de chaux par de l'ammoniaque, que le minéral ne perd pas à 100°. Dans ces deux cas, la quantité d'eau contenue dans la chabasie a diminué en même temps que la chaux.

Le chlorure de calcium n'agit pas, ou n'agit que très-peu sur la mésotype.

L'action du carbonate de soude et du carbonate d'ammoniaque sur la chabasie est à peu près la même que celle des chlorures de ces deux bases.

L'auteur a encore examiné l'action d'un certain nombre de chlorures sur la chabasie ; il conclut de ces expériences que les diverses bases y remplacent la chaux avec une inégale facilité, et qu'en formant le tableau suivant,

LiO	NaO	KO
MgO	ZnO	CdO
CaO	SrO	BaO

ce sont les bases les plus éloignées de la chaux qui chassent celle-ci du silicate avec la plus grande facilité.

Sur l'ostéolithe du Kratzer-Berg, par **M. DUERRE** (1).

On trouve au Kratzer-Berg, dans le voisinage du village de Schönwald, près de Böhmisch-Friedland, entre des colonnes de basalte, un minéral blanc, terreux, qui est évidemment un produit de la décomposition du basalte. La densité de cette substance est 2,828 ; elle est attaquable par les acides.

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CV, p. 155. N° 9. 1858.

L'analyse a donné :

Acide phosphorique	34,64
Chaux	44,76
Silice	8,89
Alumine	6,14
Peroxyde de fer	0,51
Magnésie	0,79
Chlore	trace
Eau	2,97
	98,70

Ces chiffres s'accordent avec ceux obtenus par M. Bromeis (1) dans l'analyse de l'ostéolithe qui provient de la décomposition de la dolérite d'Ostheim (Hanau) et de celle de l'apatite qu'elle renferme.

L'ostéolithe du Kratzer-Berg peut être considérée comme un mélange de phosphate tribasique de chaux, et d'un silicate dont la formule est $2Al^2O^3\ SiO^3 + CaO^3SiO^3$.

Remarques sur la syénite zirconienne, par **M. C. BERGEMANN** (2).

Outre l'amphibole hornblende et le feldspath orthose, la syénite de Fredriksvaern renferme de grandes masses d'un minéral ressemblant beaucoup à l'orthose, mais offrant des traces d'altération. Il est un peu plus jaune ou brunâtre, et montre moins d'éclat dans les cassures. Sa poussière est jaunâtre, tandis que celle du feldspath est blanche. Il a d'ailleurs toutes les propriétés du feldspath.

L'analyse, faite sur des fragments triés avec soin, a donné :

Silice	61,85
Alumine	16,45
Peroxyde de fer	1,90
Peroxyde de cérium	5,08
Potasse	3,78
Soude	7,50
Magnésie	1,48
Chaux	0,46
Perte au feu	1,04
Traces d'acide phosphorique et de manganèse	
	99,54

L'oxyde de cérium obtenu renfermait comme d'habitude du lanthane et du didyme.

En soumettant le minéral pulvérisé à une longue digestion avec de l'acide chlorhydrique, on en extrait une grande partie du cérium, de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXIX, p. 1.
(2) *Poggendorff's Annalen*, T. CV, p. 118. N° 9. 1858.

l'oxyde de fer, de la silice et de la chaux. On observe, au commencement, une légère effervescence d'acide carbonique. La partie non attaquée présente à peu près la composition du feldspath.

Il y a donc lieu d'admettre qu'indépendamment du feldspath ortose, la syénite zirconienne renferme un feldspath riche en soude, mélangé d'une manière intime avec un minéral analogue à la cérite. On y trouve aussi un peu de chaux carbonatée, mais répartie moins uniformément dans la masse que le minéral cérifère.

Pseudomorphoses d'oligoclase et de néphéline en mésotype,
par M. R. BLUM (1).

On sait que M. Scheerer (2) a considéré le spreustein de la syénite zirconienne de Norwége comme une paramorphose de la substance hypothétique, qu'il a appelée *paléonatrolite* en mésotype.

M. Blum, avant le travail de M. Scheerer, avait annoncé que le spreustein était une pseudomorphose de néphéline en mésotype. Un examen plus approfondi le fait persister dans son opinion; il la modifie seulement en ce sens, qu'il reconnaît dans le spreustein, outre les pseudomorphoses de néphéline en mésotype, d'autres pseudomorphoses d'oligoclase en mésotype.

A l'appui de cette manière de voir, il cite l'existence d'un cristal hexagonal qui renferme, sous une croûte de mésotype, un noyau d'éléolithe.

Quant aux autres cristaux, qui ne se rapportent pas au type hexagonal, M. Dauber les regarde comme devant être rapportés au feldspath orthose pour la forme.

M. Blum, qui a examiné le noyau inaltéré d'un de ces cristaux, lui a trouvé deux clivages faisant entre eux un angle de 86 à 87°. Les formes extérieures des cristaux sont peu nettes et offrent de grandes variations d'angles, ce qui peut résulter de leur état pseudomorphique. De plus, deux analyses faites par M. Carius, et dont voici la moyenne, ont donné des résultats qui s'approchent beaucoup de la composition de l'oligoclase:

Silice	60,39
Alumine	24,81
Peroxyde de fer	0,38
Chaux	2,45
Magnésie	0,78
Potasse	1,75
Soude	8,54
	99,10

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CV. p. 133. N° 9. 1858.
(2) *Berg-und Hütten Zeitung*. 1853. p. 270 et 284.

Les propriétés de la substance analysée se rapportent d'ailleurs à l'oligoclase, sauf sa décomposition par l'acide chlorhydrique.

Ces faits conduisent M. Blum à la conclusion qu'une partie des cristaux de spreustein sont des pseudomorphoses d'oligoclase en mésotype.

Nouveau gisement de mellite, par **M. A. OUCHAKOFF** (1).

Une collection de Saint-Pétersbourg renferme un minéral provenant de la mine de Dmitrirwsk (district de Nertschinsk), adhérant à du bois bitumineux. M. Ouchakoff a reconnu que ce minéral est de la mellite.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur un nouveau moyen de titrage des liqueurs acidimétriques ou alcalimétriques, par **M. L. GRANDEAU** (2).

La méthode proposée par l'auteur pour la détermination du titre d'un acide, sans recourir aux solutions *normales* de potasse ou de soude, repose sur l'emploi du carbonate de chaux pur. Pour l'appliquer au titrage de l'acide chlorhydrique du commerce, par exemple, M. Grandeau opère de la manière suivante :

On prend un volume déterminé de l'acide à essayer, soit 100 cent. cubes, et on l'étend de manière à former un litre. D'autre part, on pèse 2gr,500 de carbonate de chaux, soigneusement préparé par double décomposition avec du chlorure de calcium pur et du carbonate d'ammoniaque ; on ajoute à ce carbonate de chaux la liqueur acide à titrer par portions de 10 cent. cubes et jusqu'à dissolution complète. On note le nombre de centimètres cubes, soit 80. La liqueur est acide : on la colore avec du tournesol et on la neutralise exactement par une solution quelconque de soude ou de potasse. Il en faut 15 cent. cubes, par exemple. D'autre part, on neutralise exactement 80 cent. cubes de la liqueur acide à titrer par la même solution alcaline. Il en faut, je suppose, 77 cent cubes. La différence 77—15=62 exprime le volume de soude correspondant au volume d'acide saturé par le carbonate de chaux. Ce volume d'acide sera donné par la proportion 77 : 80 : : 62 : x : x = 64,4 cent. cubes. Cela revient à dire que 64,4 cent. cubes du liquide acide ont été saturés par 2gr,500 de carbonate de chaux. Or,

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. XXXIV, p. 209. Sept. 1858.

(2) *Bulletin de St-Pétersbourg*, *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 486.] N° 15. 1858.

comme 50 gr. de carbonate de chaux correspondent à 36gr,5 d'acide chlorhydrique sec, il en résulte que l'acide employé renfermait, en 64,4 cent. cubes, 1gr,825 d'acide chlorhydrique sec et pur, et dans un litre, 28gr,346; l'acide essayé en renfermait 10 fois plus, c'est-à-dire 283gr,46 par litre.

Sur le pesage des précipités, par M. Ch. MÈNE.

La méthode dont M. Mène conseille l'emploi consiste à prendre le précipité après sa formation complète, à le laver avec soin par décantation et à l'introduire avec de l'eau dans un flacon à densité; la différence du poids du flacon plein d'eau pure et du flacon contenant le précipité donne d'une manière exacte le poids de celui-ci (2). Comme exemple, l'auteur décrit la manière dont il applique cette méthode à l'analyse du bronze.

Sur la séparation de l'arsénic et de l'étain, par M. LEVOL (3).

M. Haeffely a publié, dans le *Philosophical Magazine* d'octobre 1855, une méthode pour doser l'arsenic et l'étain qui se trouvent souvent mélangés dans les stannates de soude commerciaux; en publiant cette méthode, il a exprimé l'opinion qu'elle était préférable au procédé délicat qu'a fait connaître M. Levol. C'est à ce propos que ce dernier a fait ressortir la différence qui existait entre son point de vue et celui auquel se plaçait M. Haeffely. Le procédé de ce dernier, en effet, est basé sur ceci : que lorsqu'on verse un excès d'acide nitrique dans un mélange de stannate et d'arséniate de soude, ce dernier étant en excès, il se dépose un précipité à composition fixe dont la formule est $AsO^5,2SnO^2,10HO$ et qui perd 10HO par la dessiccation à 120°. Il suffira donc d'ajouter au produit à analyser une quantité connue d'arséniate de soude pur, de façon que celui-ci soit en excès, de faire bouillir avec l'acide azotique, de recueillir, dessécher et peser le précipité $AsO^5,2SnO^2,10HO$, ainsi formé, de précipiter, après filtration, l'arsenic restant dans la liqueur par l'hydrogène sulfuré, de réunir dans le calcul les deux quantités d'arsenic ainsi obtenues, et d'en soustraire celle qu'on a ajoutée, pour connaître celle qui existait dans le mélange.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*. Oct. 1858, T. XXXIV, p. 260.

(2) Cette méthode ne peut être avantageuse que dans le cas de précipités faciles à rassembler; pour le chlorure d'argent, par exemple, beaucoup de chimistes l'emploient depuis longtemps avec succès.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LIV, p. 226. Octobre 1858.

Quant au composé $AsO^5,2SnO^2,10HO$, on peut le décomposer en le faisant bouillir avec un excès de soude; l'arséniate de soude ainsi formé cristallise aisément, tandis que le stannate reste dans les eaux mères.

M. Levol pense que le procédé présenté par M. Haeffely n'est applicable qu'aux essais commerciaux, et ne pourrait nullement être employé pour séparer l'arsenic et l'étain dans les conditions où il s'était placé, alors qu'il avait pour but le dosage de l'arsenic dans les métaux usuels et leurs alliages, qui n'en renferment quelquefois que de très-petites quantités.

Note sur le dosage de l'azote par le cuivre, par **M. A. LIMPRICHT** (1)

M. Limpricht annonce que le cuivre métallique porté au rouge sombre possède la propriété de réduire l'acide carbonique en oxyde de carbone. Une couche de cuivre préparé par la réduction de l'oxyde de cuivre grenu (*aus gekorntem Kupferoxyd*) ayant été chauffée dans un tube où elle occupait une longueur de 1 et demi à 2 décimètres à la température nécessaire pour l'analyse d'une substance organique, a transformé en un quart d'heure 50 centimètres cubes d'acide carbonique en oxyde de carbone. D'après cela, l'emploi du cuivre, comme dernière couche dans les tubes d'analyse, entache d'une erreur en moins les dosages d'acide carbonique et d'une erreur en plus les dosages d'azote, où l'azote mesuré est mélangé d'oxyde de carbone.

On peut remédier à cet inconvénient en disposant à la suite du cuivre métallique une colonne d'oxyde de cuivre, qui ramène l'oxyde de carbone à l'état d'acide carbonique (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 46. [Nouv. sér. T. XXXII.] Octobre 1858.

(2) Il est à craindre que le cuivre employé par M. Limpricht n'ait pas été parfaitement pur. Beaucoup de chimistes ont constaté que, lorsqu'il est dans cet état, il ne décompose pas l'acide carbonique, du moins à la température où il est porté dans les tubes à analyse. Ce fait important vient d'être vérifié une fois de plus dans mon laboratoire par M. Perrot. Mais il suffit, d'après M. Perrot, qu'un peu de fer ou de laiton soit mêlé à la tournure de cuivre pour que la décomposition de l'acide carbonique ait lieu. On comprend qu'il puisse en être ainsi lorsque l'on emploie un métal dont la pureté n'a pas été vérifiée avec soin. Il peut se faire si facilement que l'oxyde de cuivre commercial renferme quelques oxydes étrangers, ou que dans l'atelier du tourneur, quelques parcelles de fer ou de laiton viennent se mélanger aux planures de cuivre. Celles que nous employons à Paris sont fabriquées exprès, avec du cuivre rouge, pour les besoins des laboratoires.

A. W.

CHIMIE ORGANIQUE

Transformation de l'azote des matières azotées en acide azotique, par MM. CLOEZ et GUIGNET (1).

MM. Cloëz et Guignet ont soumis à l'action oxydante du permanganate de potasse un certain nombre de matières azotées qui, sous cette influence, ont donné naissance à de l'azotate de potasse.

L'ammoniaque donne ou de l'azotite ou de l'azotate de potasse, suivant la quantité de permanganate employée; l'aniline réduit celui-ci de suite, mais elle fournit peu d'azotate; la quinine et la cinchonine à l'ébullition donnent de même une certaine quantité d'azotate parmi les produits de la réaction.

Le cyanogène, l'acide cyanhydrique, le cyanure de potassium, le sulfocyanogène, fournissent également de l'azotate de potasse; il en est de même avec le nitroprussiate de soude; mais le ferrocyanure de potassium est simplement amené à l'état de ferricyanure, et celui-ci résiste à l'action d'un excès de permanganate.

L'urée s'oxyde difficilement; la gélatine s'attaque facilement à froid et donne un peu de nitrate.

Les dérivés nitrés, nitrobenzine, nitronaphtaline, pyroxyline, s'oxydent aisément et fournissent du nitrate de potasse; mais cette oxydation est accompagnée de la formation d'acides particuliers que les auteurs n'ont fait encore qu'entrevoir, et dont ils poursuivent l'étude.

Remarques sur les radicaux organo-métalliques et principalement sur le mercuréthyle, le plombéthyle et le stanméthyle, par M. BUCKTON (2).

En faisant usage des remarquables affinités du zinc-éthyle, M. Buckton est parvenu à isoler quelques autres radicaux métalliques du même ordre.

Action du zinc-éthyle sur le chlorure de plomb. — En traitant l'iodure d'éthyle par un alliage de plomb et de sodium, M. Löwig avait obtenu des produits complexes, dont le principal paraît être un sesqui-éthylure, et l'a conduit à assigner au plombéthyle la formule $Pb^2(C^4H^5)^3$. M. Buckton a essayé de préparer ce corps en plaçant sous l'influence des rayons solaires des tubes scellés contenant du plomb grenaillé et de l'iodure

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 710. Novembre 1858. — En rendant compte du travail de M. Hempel sur le dosage de l'iode (*Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 57), nous avons oublié de mentionner les recherches de M. Péan de Saint-Gilles, qui avait étudié avant M. Hempel la décomposition de l'iodure de potassium par le permanganate. A. W.

(2) *Chemical Gazette*. N° 385. November 1858, p. 415.

ou du bromure d'éthyle; mais en opérant ainsi il n'a obtenu aucun succès.

Pour préparer le radical plombique, M. Buckton a placé dans un flacon du chlorure de plomb bien sec avec du zinc-éthyle. Le chlorure noircit immédiatement, par suite d'un dépôt de plomb métallique; après avoir un peu chauffé, on décante le liquide avec une pipette; il est formé de radicaux plombiques combinés au zinc-éthyle en excès. On enlève la plus grande partie de celui-ci en distillant; mais il faut éviter que la température ne s'élève au delà de 140° ou 150° C. Le résidu est traité par l'eau et l'acide chlorhydrique étendu, le radical se sépare alors et tombe en gouttes colorées. Quand on le distille avec soin, le thermomètre monte à 200°; mais la vapeur est très-portée à se décomposer en donnant du plomb métallique; le radical est donc difficile à obtenir pur. La majeure partie distille entre 198 et 202°. Sa densité = 1,55. L'analyse conduit à la formule :

$$PbC^8H^{10} = Pb(C^4H^5)^2.$$

C'est un liquide coloré que l'auteur désigne sous le nom de plombodiéthyle; il est peu odorant, insoluble dans l'eau, mais miscible à l'éther; il brûle avec une flamme orangée bordée de bleu. Il ne paraît pas pouvoir donner de sels sans se décomposer partiellement; M. Buckton signale cependant un chlorure et un sulfate cristallisables, mais qu'il n'a pu analyser encore.

Action du zinc-éthyle sur les chlorures d'argent, de platine et de cuivre. — Aucun radical éthylique n'a pu être obtenu par ces réactions qui sont très-violentes. Le zinc-éthyle est décomposé, il se forme du chlorure de zinc, et le métal employé se dépose, tandis qu'il se dégage de l'éthyle C^4H^5.

Action du zinc-éthyle sur les chlorures de mercure. — L'action est très-énergique avec le chlorure mercurique, et l'on est obligé de refroidir le vase où elle s'opère; on soumet le résultat à la distillation; on traite le produit distillé par l'eau acidulée qui décompose l'excès de zinc-éthyle, et l'on obtient un liquide dense, coloré, inodore, qui bout entre 158 et 160°, est à peu près insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et miscible à l'éther en toutes proportions. Sa densité est de 2,444, et il correspond à la formule C^4H^5Hg. Les acides étendus sont sans action sur lui; mais concentrés, ils l'attaquent, en dégageant de l'hydrure d'éthyle. La densité de vapeur que la théorie indique pour une condensation en deux volumes = 8,68 a été trouvée par M. Buckton = 9,97. Du reste le mercuréthyle se décompose vers 205°, c'est-à-dire à une température peu éloignée de son point d'ébullition.

Le chlorure mercureux réagit avec énergie sur le zinc-éthyle ; il y a également formation de mercuréthyle, accompagné d'un dépôt de mercure et d'une production de chlorure de zinc. Les deux réactions peuvent s'exprimer ainsi :

$$C^4H^5Zn + HgCl = C^4H^5Hg + ZnCl$$
$$C^4H^5Zn + Hg^2Cl = C^4H^5Hg + ZnCl + Hg.$$

Mais un moyen plus pratique pour obtenir aisément le mercuréthyle est conseillé par M. Buckton ; il consiste à prendre l'iodure de mercuroséthyle $C^4H^5Hg^2.I$, et à l'ajouter graduellement par la tubulure d'une cornue balayée par un courant d'acide carbonique et dans laquelle on a introduit 60 grammes environ de zinc-éthyle. Il se dépose de l'iodure de zinc, ou chauffe jusqu'à formation de produits gazeux ; le liquide distillé, rectifié au thermomètre, constitue le radical pur. On obtient aisément l'iodure de mercuroséthyle en exposant à l'action de la lumière un mélange de zinc-éthyle avec un excès d'iodure mercurique $C^4H^5Zn + 2HgI = IZn + C^4H^5Hg^2.I$.

Le chlorure de mercuroséthyle se forme également par l'action d'un excès de sublimé corrosif sur le zinc-éthyle. De là l'indication d'éviter un excès de sublimé dans la préparation du mercuréthyle.

Action du zinc-éthyle sur l'iodure de stannéthyle. — Des cristaux d'iodure de stannéthyle $C^4H^5Sn.I$, fondus et ajoutés avec précaution dans une cornue renfermant du zinc-éthyle, donnent lieu à une vive réaction ; après avoir agité, on chauffe à 210° C. Le produit distillé est traité par l'eau acidulée, pour enlever l'excès de zinc-éthyle. Le liquide dense ainsi obtenu est clair, incolore, insoluble dans l'eau, miscible à l'éther ; en recueillant par distillation fractionnée la portion passant entre 176° et 180°, M. Buckton lui a trouvé la composition $Sn(C^4H^5)^2$. Ce composé, pour lequel il propose le nom de stanno-diéthyle, a pour densité 1,192 ; il ressemble au plombo-diéthyle, mais il est plus stable. Il diffère nettement du stannéthyle C^4H^5Sn obtenu par M. Frankland en traitant par le zinc un sel de stannéthyle, car ce dernier radical est une substance épaisse, huileuse, très-odorante et d'une densité = 1,55 ; son point d'ébullition est aussi moins élevé, car il est situé à 150° C. Le stanno-diéthyle pur est au contraire limpide et sans odeur.

Lorsque le stanno-diéthyle est traité par l'acide chlorhydrique, il se dégage un gaz et il se forme un chlorure qui paraît plus riche en étain que le radical lui-même ; avec le brome il donne de même un bromure. Mais ces corps n'ont pas encore été examinés.

Sur le platinocyanure d'éthyle, par **M. Ch. de THANN** (1).

L'auteur décrit la préparation et les propriétés de l'éther de l'acide platinocyanhydrique $PtCy^2H$, éther qui renferme $PtCy^2C^2H^5$ (2). Il prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide platinocyanhydrique dans l'alcool absolu. La liqueur s'échauffe pendant cette opération, et après le refroidissement, elle se prend en une bouillie formée par de petits cristaux roses. Ces cristaux constituent le platinocyanure d'éthyle renfermant $PtCy^2C^2H^5$, H^2O. Ils appartiennent au système rhombique et sont en apparence isomorphes avec le platinocyanure de potassium. Leur couleur est rose; mais au microscope cette couleur se décompose en deux teintes, l'une appartenant à la surface, l'autre au corps du cristal. Celle-ci est brune, la première bleu d'azur. Les cristaux ne sont pas fluorescents.

Exposés à l'air, ils se décomposent rapidement. Chauffés au bain-marie, ils se colorent en jaune citron, deviennent opaques, et se transforment en acide platinocyanhydrique et en alcool.

$$PtCy^2C^2H^5+H^2O=PtCy^2H+C_6H^5\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Exposés brusquement à une température élevée, ils dégagent de l'éther cyanhydrique :

$$PtCy^2C^2H^5,H^2O=PtCy+CyC^2+H^5H^2O.$$

L'auteur n'a pas réussi à isoler la combinaison anhydre $PtCy^2C^2H^5$. Lorsqu'on dissout les cristaux dans l'alcool, et qu'on ajoute à la solution alcoolique 4 à 5 fois son volume d'éther et puis une solution aqueuse d'ammoniaque, on voit la liqueur se remplir, au bout de quelques jours, de magnifiques aiguilles incolores, groupées en étoiles et montrant, tant qu'elles se trouvent dans l'eau mère, de magnifiques reflets violacés. Ces cristaux constituent le platinocyanure de diplatosammonium découvert par M. Buckton, et qu'on peut envisager comme de l'acide platinocyanhydrique dont l'hydrogène a été remplacé par du diplatosammonium $=Az\left\{\begin{matrix}A^4H^4\\ Pt\\ H^2\end{matrix}\right.$

$$\underset{\text{ac. platinocyanhydrique.}}{PtCy^2H} \qquad \underset{\text{platinocyanure de diplatosammonium}}{PtCy^2,Az\left\{\begin{matrix}AzH^4\\ Pt\\ H^2\end{matrix}\right.=Pt^2Cy^2Az^2H^6.}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 315. [Nouv. sér., XXXI.] Sept. 1858.

(2) C=12.H=1.O=16.

L'eau mère d'où ces cristaux s'étaient déposés renfermait du platinocyanure d'ammonium $PtCy^2,AzH^4,H^2O$ et probablement du platinocyanure d'éthylammonium $PtCy^2,Az(H^3,C^2H^5)$. Les équations suivantes rendent compte de la formation de ces produits :

$$3PtCy^2.C^2H^5+3AzH^3=PtCy^2.Az\left\{\begin{matrix}AzH^4\\Pt\\H^2\end{matrix}\right.+PtCy^2Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right.+2CyC^2H^5$$

platinocyanure d'éthyle. — platinocyanure de diplatosammonium. — platinocyanure d'éthylammonium — cyanure d'éthyle.

$$3PtCy^2C^2H^5.H^2O+3AzH^3=PtCy^2.Az\left\{\begin{matrix}AzH^4\\Pt\\P^5\end{matrix}\right.+PtCy^2.AzH^4+C^2H^6O$$

$$+2CyC^2H^5+2H^2O$$

L'ammoniaque sèche décompose le platinocyanure d'éthyle avec production de chaleur; il passe de l'eau et de l'éthylamine, et il reste du platinocyanure d'ammonium :

$$PtCy^2.C^2H^5+2AzH^3=PtCy^2.AzH^4+AzH^2C^2H^5.$$

Sur la décomposition du cyanure de mercure par les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, par **M. SCHLAGDENHAUFFEN** (1).

Le cyanure de mercure et l'iodure d'éthyle se décomposent mutuellement pour donner naissance à de l'iodure de mercure et à du cyanure d'éthyle. M. Schlagdenhauffen a réalisé cette expérience en chauffant à 120°, dans un tube scellé, $4^{gr},78$ de cyanure de mercure, $4^{gr},62$ d'iodure d'éthyle et 30 gr. d'alcool L'opération se fait rapidement; des cristaux jaunes d'iodure de mercure se déposent et passent bientôt à la modification rouge ; la réaction terminée, on ouvre le tube, et l'on obtient à la distillation une liqueur à odeur alliacée qui n'est autre chose que le cyanure d'éthyle (C^4H^5,Cy).

Les iodures de méthyle et d'amyle fournissent des réactions analogues que l'on peut résumer par la formule générale :

$$C^nH^{n+1}I+HgCy=HgI+C^nH^{n+1}Cy.$$

Nous appellerons ici que M. Williamson a proposé depuis longtemps de préparer les éthers cyanhydriques par l'action des éthers iodhydrique sur le cyanure de potassium en solution alcoolique.

Sur l'acide anisique, par **M. A. ENGELHART** (2).

L'acide anisique $C^{16}H^8O^6$, dans certaines réactions, se comporte

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 740. Novembre 1858.

(2) *Bulletin de St-Pétersbourg*, n° 379. *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 417. N° 15. 1858.

comme s'il était l'homologue de l'acide salicylique; dans quelques autres, au contraire, il fournit des produits qui ne correspondent pas à ceux donnés par l'acide salicylique. C'est ce qui a engagé M. Engelhardt à entreprendre une étude complète de l'acide anisique. Il a commencé par préparer un certain nombre d'*anisates*.

Il a obtenu l'anisate de potasse $C^{16}H^7KO^6$ en lamelles nacrées; l'anisate de soude $C^{16}H^7NaO^6+HO$ se dépose en lamelles brillantes du sein d'une solution alcoolique. Lorsque cette solution est abandonnée à l'air humide avec les cristaux, ceux-ci disparaissent et l'on obtient ensuite des prismes obliques efflorescents, renfermant $C^{16}H^7NaO^6+10\ HO$.

Le sel de baryte $C^{16}H^7BaO^6$ s'obtient en tables rhomboïdales. Il est peu soluble dans l'eau. Les sels de strontiane, de chaux de plomb, renferment un équivalent d'eau de cristallisation, et le sel de magnésie quatre. Une solution bouillante d'anisate de plomb donne avec le sous-acétate de plomb un précipité qui constitue un sel basique $C^{16}H^6Pb^2O^6+HO$. On n'a pas pu préparer, par double décomposition, un anisate de cuivre d'une constitution homogène.

Nitranisates $C^{16}H^6(AzO^4)MO^6$. — Les nitranisates de potasse et de soude cristallisent avec deux molécules d'eau. Ceux de baryte, de strontiane et de chaux en renferment quatre. Le sel de plomb cristallise sans eau et détonne au rouge.

Action de l'acide sulfurique anhydre sur les acides anisique et nitranisique.—On met l'acide anisique dans un récipient où l'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre; on chauffe légèrement, on étend d'eau; on sature par le carbonate de baryte, on évapore; il se dépose une substance brune, puis après évaporation spontanée à l'air, une matière gélatineuse qu'on sépare. On traite de nouveau la solution par le carbonate de baryte, on fait bouillir et on filtre, puis on ajoute un peu d'alcool, qui sépare une masse brune visqueuse. Enfin on précipite par l'alcool, et on obtient un sel blanc, floconneux, très-déliquescent, dont la composition est représentée par la formule $C^{16}H^6Ba^2O^3,S^2O^6$.

On n'a pas pu obtenir de sel acide de la composition $C^{16}H^7BaO^6,S^2O^6$, ni de sel de plomb ou de soude cristallisé, mais un sel en grumeaux ayant probablement la formule $(C^{16}H^6Ba^2O^6S^2O^6+C^{16}H^7BaO^6S^2O^6)$ analogue à celle d'un sulfo-salicylate de potasse obtenu par M. Mendius (1).

L'acide nitranisique est complétement décomposé par l'acide sulfurique anhydre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXII, p. 223.

Action du chlorure de benzoyle sur le sulfate d'oxyde d'argent diammonium, par **M. A. ENGELHARDT** (1).

Le chlorure de benzoyle agit d'une manière très-énergique sur le sulfate d'oxyde d'argent-diammonium S^2O^8 $(Az^2H^6Ag^2)$ en donnant naissance à de la benzamide, qu'on sépare du résidu par l'éther, à du sulfate d'ammoniaque et à du chlorure d'argent.

La réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$\underset{\text{sulfate argent-diammonique.}}{S^2O^8(Az^2H^6Ag^2)} + \underset{\text{chlorure de benzoyle.}}{C^{14}H^5O^2Cl} = \underset{\text{sulfate d'ammoniaque.}}{S^2O^8(AzH^4)^2} + \underset{\text{benzamide.}}{2AzH^2(C^{14}H^5O^2)} + 2AgCl.$$

Si, au lieu de refroidir pendant la réaction, on chauffe, il se produit peu de benzamide, mais, en revanche, du benzonitrile, résultant probablement de l'action du chlorure de benzoyle sur la benzamide.

Sur l'huile essentielle de la semence de ciguë, par **M. Julius TRAP** (2).

La semence de ciguë, recueillie et séchée en automne et distillée avec de l'eau, donne une huile essentielle incolore, très-analogue à l'essence de cumin. 5 kilogrammes de semence ont donné environ 60 gr. d'huile.

Cette huile est un mélange d'hydrure de cumyle, formant avec le bisulfite de soude la combinaison cristalline connue, et de cymène. Lorsqu'on la traite avec une solution concentrée de bisulfite de soude, la liqueur se prend au bout de 12 heures en une masse cristalline blanche. On sépare le cymène des cristaux de bisulfite de cumylsodium, en les exprimant entre des doubles de papier joseph, et en distillant avec de l'eau le papier imprégné d'huile.

L'essence ainsi obtenue, traitée par l'acide sulfurique fumant, a donné, après neutralisation par le carbonate de plomb, un sel soluble et cristallisable, de la composition $C^{20}H^{13}Pb.S^2O^6$.

En traitant les eaux mères par l'acide sulfurique, puis par le carbonate de baryte, on a obtenu le sel de baryte cristallisé $C^{20}H^{13}Ba.S^2O^6$.

Sur la production des acétones mixtes, par **M. C. FRIEDEL** (3).

Les acétones mixtes n'avaient encore été obtenues qu'en distillant un mélange des sels de deux acides de la série $C^nH^nO^4$, ou de la série

(1) *Bulletin de St-Pétersbourg*. N° 379. *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 426. N° 15. 1858.

(2) *Bulletin de St-Pétersbourg*, n° 379. *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 428. N° 15. 1858.

(3) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 552. Octobre 1858.

$C^n H^{2n-8} O^4$. Ce n'est pas seulement dans ces conditions qu'il s'en forme; elles prennent aussi naissance dans la distillation d'un seul sel de la série des acides gras.

Lorsqu'on distille le butyrate de chaux, et qu'on sépare par distillation fractionnée les divers produits qui forment la butyrone brute, on parvient à séparer celle-ci en quatre parties, savoir : la butyrone bouillant vers 145°, le butyral bouillant à 95°, et deux autres corps dont le point d'ébullition et la composition sont compris entre ceux de la butyrone et du butyral.

Le premier de ces corps est l'éthyl-butyryle,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$$

qui bout vers 128°, et, qui, dans ses propriétés, se rapproche beaucoup de la butyrone.

Le second, le méthyl-butyryle,

$$\left.\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ C^7H^3 \end{matrix}\right\}$$

bout vers 111°. Il a déjà été préparé par distillation d'un mélange d'acétate et de butyrate de chaux.

L'éthyl-butyryle se forme en quantité presque aussi grande que la butyrone; le méthyl-butyryle est beaucoup moins abondant.

Combinaisons de l'alloxane avec les bisulfites alcalins par M. WUTH (1).

En ajoutant de l'alloxane en poudre à une solution concentrée et tiède de bisulfite de potasse jusqu'à refus, et en laissant cristalliser, on obtient de beaux cristaux, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude. Ils possèdent une légère réaction acide et perdent à 100° leur eau de cristallisation en se colorant légèrement en rose.

Leur composition est exprimée par la formule $C^8H^5KAz^2S^2O^{14}+2Aq$. Ce corps n'est pas, comme l'espérait l'auteur, le sel d'un acide qui serait à l'acide thionurique ce que l'alloxantine est à l'acide purpurique. Il est analogue aux combinaisons d'aldéhydes et de bisulfites. En effet, par l'action des acides il s'en dégage de l'acide sulfureux.

Avec le bisulfite de soude, on obtient de même la combinaison $C^8H^3NaAz^2S^2O^{14}+3Aq$. et avec le bisulfite d'ammoniaque :

$$C^8H^3(AzH^4)Az^2S^2O^{14}+2Aq.$$

(1) *Annalen der Chemie und Parmacie*, T. CVIII, p. 41. [Nouvelle série, T. XXXII.] Octobre 1858.

On n'a pas pu dériver de ces composés, par simple précipitation au moyen d'un sel, les corps analogues renfermant d'autres métaux.

On n'obtient pas non plus l'acide correspondant par l'action de l'acide sulfureux sur l'alloxane.

L'alloxantine ne se combine pas avec les bisulfites alcalins. Avec le bisulfite d'ammoniaque, elle donne lieu à la formation de cristaux de dialurate d'ammmoniaque.

Sur la préparation des amides, par M. T. PETERSEN (1).

M. Kündig (2) ayant fait voir récemment que l'acétamide peut être obtenue par la distillation sèche de l'acétate d'ammoniaque, l'auteur, se fondant sur ce fait, a cherché à simplifier la préparation de cette amide en distillant un mélange intime et fait en quantités équivalentes de sel ammoniac et d'acétate de soude fondu. La masse fond, et il passe un liquide oléagineux qui se prend en une masse cristalline. On chauffe cette masse dans un appareil distillatoire ; il se dégage d'abord de l'eau, puis de l'acétamide pure.

L'auteur représente par l'équation suivante la réaction qui donne naissance à l'acétamide :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + AzH^4Cl = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H^2\end{matrix}\right. + H^2O^2 + NaCl.$$

Il paraît croire, d'après cela, que l'acétamide se forme directement par la distillation d'un mélange de sel ammoniac et d'acétate de soude. Cela ne nous paraît pas démontré. On a toujours considéré, d'après Berzélius, le produit de cette opération, bien connue dans les laboratoires, comme de l'acétate acide d'ammoniaque (3). Il est possible que ce produit renferme de l'acétamide. Dans tous les cas, l'auteur fait voir qu'il donne cette amide lorsqu'on le distille de nouveau.

Il a démontré aussi qu'il se forme de la benzamide par la distillation d'un mélange de benzoate de soude et de sel ammoniac.

La réaction est différente lorsqu'on distille de l'iodure de tétréthylammonium avec de l'acétate de soude ; il se forme de l'éther acétique, de la triéthylamine et de l'iodure de sodium.

$$Az(C^4H^5)^4I + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Na\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 + Az(C^4H^5)^3 + NaI.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 331. [Nouv. série, T. XXXI.] Septembre 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CV, p. 277.

(3) *Gmelin, Handbuch der Chemie*, T. IV, p. 629.

Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques,
par M. A. W. HOFMANN (1).

Action du bibromure d'éthylène sur la triméthylamine. — La triméthylamine, dissoute dans l'eau ou dans l'alcool, attaque le bibromure d'éthylène, même à la température ordinaire. On favorise la réaction en chauffant, en vase clos, le mélange des deux corps, à une température de 40 à 50 degrés qu'il est bon de ne pas dépasser. On voit alors se séparer du liquide un sel blanc dont la formation continue jusqu'à ce que le liquide ait acquis une réaction acide. Une quantité considérable de ce sel est dissoute dans l'eau. Il est donc convenable de recueillir l'excédant de dibromure par la distillation et d'évaporer à siccité le liquide restant dans la cornue. La masse saline sèche, purifiée par un lavage à l'alcool absolu froid, et cristallisée une ou deux fois dans l'acool absolu bouillant, fournit de magnifiques aiguilles blanches extrêmement solubles dans l'alcool bouillant, beaucoup moins solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Ce sel renferme $C^{10}H^{13}AzBr^2$. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{triméthylamine.}}{C^6H^9Az} + \underset{\text{bromure d'éthylène.}}{C^4H^4Br^2} = C^{10}H^{13}AzBr^2$$

Dans ce composé le brome existe sous deux formes différentes. Le nitrate d'argent ne précipite en effet que la moitié de cet élément à l'état de bromure d'argent; lorsqu'on sépare ce bromure d'argent par le filtre et qu''on précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, on obtient, par le bichlorure de platine, un sel octaédrique difficilement soluble dans l'eau froide, mais soluble dans une assez grande quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, cette solution dépose le sel à l'état cristallin. Il renferme $C^{10}H^{13}BrAz.Cl,PtCl^2$. On peut obtenir pareillement avec le chlorure d'or un sel double renfermant :

$$C^{10}H^{13}BrAz.Cl,AuCl^3.$$

Lorsqu'on traite le nouveau sel par l'oxyde d'argent, les résultats sont différents. Tout le brome est précipité à l'état de bromure d'argent, et l'on obtient un liquide fortement alcalin qui, saturé par l'acide bromhydrique, ne fournit plus le sel primitif, mais un bromure déliquescent. Transformée en chlorhydrate, la nouvelle substance n'est précipitée par le bichlorure platinique qu'après une evaporation prolongée. Le sel

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 558. Octobre 1858. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LIV, p. 356.

de platine ainsi obtenu cristallise en octaèdres très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et renfermant :

$$C^{10}H^{12}Az.Cl,PtCl^2.$$

Le trichlorure d'or fournit un sel double renfermant :

$$C^{10}H^{12}Az.Cl,AzCl^3.$$

Tels sont les faits intéressants décrits par M. Hofmann dans ce nouveau mémoire. Voici comment il les interprète. Dans l'action du bromure d'éthylène sur la triméthylamine, les deux substances s'unissent à équivalents égaux. Le produit de la réaction étant le bromure d'un ammonium dans lequel trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par le méthyle et le quatrième par une molécule composée C^4H^4Br (éthyle bromé ?) monoatomique ; en conséquence, on pourrait appeler ce sel *bromure de triméthyl-bromethyl-ammonium.*

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\(C^4H^4Br)\end{matrix}\right\}AzBr = C^{10}H^{13}AzBr^2$$

Sous l'influence de l'oxyde d'argent, ce bromure donne une solution alcaline possédant toutes les propriétés d'un oxyde d'ammonium composé. Toutefois le corps en solution n'appartient pas à la même série, les éléments de l'acide bromhydrique ayant été séparés du métal composé primitif :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\(C^4H^4Br)\end{matrix}\right\}AzBr + Ag^2O^2 = 2AgBr + \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\C^4H^3\end{matrix}\right\}AzO,HO$$

La base ammoniée formée dans cette réaction pourrait être désignée sous le nom d'*hydrate d'oxyde de triméthyl-vinyl-ammonium.* Elle est évidemment l'analogue de la base phosphorée décrite par M. Hofmann sous le nom d'hydrate d'oxyde de triéthyl-vinyl-phosphonium (1). Le bromure bromé $C^{10}H^{13}AzBr^2$ est loin d'être le seul produit de l'action du bibromure d'éthylène sur la triméthylamine. Une portion de bibromure se scinde, comme d'habitude, en acide bromhydrique et en bromure de vinyle. M. Hofmann a en effet constaté, parmi les produits de la réaction, du bromhydrate de triméthylamine et une certaine quantité de ce même bromure de triméthyl-vinyl-ammonium qui se forme par l'action de l'oxyde d'argent sur le bromure bromé. Cette réaction est exprimée par l'équation :

$$\underset{\text{triméthylamine.}}{2(C^2H^3)^3Az} + \underset{\text{bromure d'éthylène.}}{C^4H^4Br^2} = \underset{\text{bromhydrate de triméthylamine.}}{(C^2H^3)^3HAz.Br} + \underset{\text{bromure de triméthylvinylammonium.}}{\left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\C^4H^3\end{matrix}\right\}Az.Br}$$

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 117.

Cette équation exprime, d'après M. Hofmann, la phase principale de la réaction, lorsque la température est élevée et qu'on maintient un excès de bibromure. Sous l'influence d'une chaleur prolongée, cette réaction prend une complication nouvelle, et il se forme un quatrième bromure qui est aussi produit à froid, quoique en plus petite quantité. L'étude de cette combinaison n'est pas encore terminée. Enfin, M. Hofmann a établi par l'expérience que la triéthylamine et la triamylamine, traitées par le bibromure d'éthylèle, donnent lieu à des réactions semblables. En terminant son mémoire, il fait remarquer que l'action inattendue de la triméthylamine sur le bromure d'éthylène fournit une nouvelle preuve de cette vérité, que nos formules rationnelles ne sont après tout que l'expression des réactions spéciales qu'elles sont destinées à interpréter. A cet égard on peut dire que la constitution de la liqueur des Hollandais, bromée ou bromure d'éthylène, peut être exprimée par 3 formules rationnelles différentes, savoir :

$$(C^4H^3)'Br, HBr$$
$$(C^4H^4)''Br^2$$
$$(C^4H^3Br)'Br$$

La première exprime le dédoublement qu'éprouve le bromure d'éthylène sous l'influence de la potasse alcoolique, la seconde la réaction des sels d'argent sur ce bromure, et la troisième l'action de la triméthylamine sur le même composé. On le voit, ces formules rationnelles ne s'appliquent qu'à certaines réactions spéciales : l'arrangement absolu des molécules nous est entièrement inconnu.

Sur ce dernier point je suis entièrement d'accord avec M. Hofmann. En ce qui concerne la formule rationnelle du bromure d'éthylène ou de la liqueur des Hollandais, je m'arrêterais à une interprétation un peu différente de la sienne et que je demande la permission d'exposer en peu de mots

Les formules typiques dont Gerhardt a généralisé l'usage, ne sont pas l'expression de toutes les métamorphoses indistinctement. Elles représentent les doubles décompositions ou les échanges dans lesquels les groupes que nous appelons radicaux restent intacts. A ce point de vue, la formule typique du bromure d'éthylène est $(C^4H^4)\begin{matrix}''Br.\\Br.\end{matrix}$.

C'est la seule qui représente les *doubles décompositions* où le radical éthylène reste intact. C'est la vraie formule rationnelle du bromure d'éthylène, comme je l'ai démontré le premier.

L'iodure d'éthylène renferme de même $(C^4H^4)''\begin{matrix}I\\I\end{matrix}$. Lorsqu'on le traite par la potasse alcoolique, la plus grande partie du gaz oléfiant est re-

mise en liberté, l'iode se portant simplement sur la potasse alcoolique. La formule $C^4H^4I^2$ exprime parfaitement cette réaction. Au contraire, l'action de la potasse sur le bromure d'éthylène n'est plus exprimée d'une manière aussi satisfaisante par la formule $C^4H^4Br^2$. C'est qu'ici le radical est attaqué; il se modifie par substitution, et devient $(C^4H^3)Br)''$. Cette métamorphose est exprimée par la formule rationnelle $(C^4H^3)'Br$, HBr. Au surplus, je ferai remarquer que cette formule peut être rapportée au même type que la précédente. Elle peut s'écrire :

$$(C^4H^3Br)\,\begin{matrix}H''\\Br\end{matrix}\,;\ (C^4H^4)\,\begin{matrix}''Cr\\Br\end{matrix}$$

Quant à la troisième formule rationnelle $(C^4H^4Br)'Br$, je ne vois pas la nécessité de l'admettre. Le bromure d'éthylène est $(C^4H^4)''Br^2$. Qu'on enlève une molécule de brome, il restera le résidu monoatomique $(C^4H^4)''Br$, très-probablement fort différent de l'éthyle bromé (C^4H^4Br) qui ne doit pas pouvoir se dédoubler facilement en C^4H^3 et HBr. Ce dédoublement caractérise les dérivés de la liqueur des Hollandais et non pas les dérivés du chlorure d'éthyle. Le résidu $(C^4H^4)''$ Br, faisant fonction de radical monoatomique, peut très-bien se substituer à l'hydrogène dans

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\(C^4H^4)''Br\end{matrix}\right\}Az.\ Br.$$

Sur les périodures de quelques bases tétrammonitées,
par M. R. MUELLER (1).

Le triiodure de triméthyléthylammonium s'obtient par l'action de deux équivalents d'iode sur la solution alcoolique chaude d'un équivalent d'iodure de triméthyléthylammonium. Il se dépose par refroidissement ne petits prismes rhombiques d'un violet bleuâtre. L'eau les décompose instantanément en pentaiodure vert et en monoiodure.

$$2Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}I^3 = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}I^5 + Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}I$$

Que l'on mélange d'un autre côté des solutions alcooliques d'équivalents égaux du pentaiodure et de l'iodure, on obtiendra de nouveau du triiodure.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* T. CVIII, p. 1. [Nouvelle série, T. XXXII.] Octobre 1858.

Ce dernier composé fond à 64° sans décomposition en un liquide oléagineux violet foncé.

Le pentaiodure de triméthyléthylammonium résulte de l'action de l'iode en excès sur l'iodure ou sur le triiodure en solution alcoolique, ou par la décomposition du triiodure par l'eau. Il cristallise en petites tablettes carrées d'un beau reflet métallique verdâtre. Les cristaux portent la base P, le prisme M, et un octaèdre a^1 très-peu développé.

$$P \text{ sur } a^1 = 141° 0'$$

Les cristaux sont opaques; réduits en lames très-minces, ils sont jaunes ou bruns par transparence.

Ce composé entre en fusion à 68°.

Triiodure de triméthylamylammonium. On le prépare en chauffant au bain d'huile à 160° de la triméthylamine et de l'iodure d'amyle, et en traitant l'iodure ainsi obtenu par une solution alcoolique d'iode.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux aplatis d'un vert foncé et d'un éclat gras, facilement solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'eau. En poudre, il est jaune citron.

La forme la plus ordinaire est la combinaison des faces a^1, M, h^1, g^1. Les angles de ces faces sont :

$$a^1 \text{ sur } h^1 = 123° 54'$$
$$a^1 \text{ sur } a^1 = 112° 12'$$
$$h^1 \text{ sur } M = 142° 14'$$
$$M \text{ sur } M = 104° 28'$$

Ces cristaux sont trichroïques. Ils fondent à 80°.

On n'a pas pu obtenir le pentaiodure correspondant

Le triiodure de triéthylméthylammonium a été obtenu d'une manière analogue. Il cristallise en tablettes carrées d'un bleu violacé par réflexion, et d'un rouge foncé par transparence.

Il fond à 62°. Le pentaiodure n'a pas pu être obtenu non plus.

Traités par le mercure métallique, tous ces periodures fournissent des composés analogues à ceux obtenus récemment par M. Risse (1). L'action des iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle sur la trimercuramine donne aussi des composés mercuriques semblables, par exemple :

$$Az\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\\Hg\end{matrix}\right. + 4C^4H^5I = (Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}I + 3HgI)$$

Cette dernière réaction a été réalisée en faisant agir de l'iodure d'éthyle sur de la trimercuramine renfermant un peu d'oxyde de mer-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. 1, p. 101.

cure. La trimercuramine pure détonne facilement et avec une grande violence.

Les déterminations cristallographiques ont été faites par M Schabus.

Sur quelques dérivés de la naphtylamine (naphtalidine).
par M N. ZININ (1).

M. Delbos a annoncé en 1857 (*Ann. de chimie et de physique*, 3e série, t. XXI, p. 69) qu'en soumettant à la distillation l'oxalate de naphtylamine, on obtient comme résidu la dinaphtyl-carbamide. Ce fait, ne s'accordant pas entièrement avec ceux que Gerhardt a découverts en étudiant dans la distillation sèche de l'oxalate d'aniline, M. Zinin a pris à tâche de le vérifier.

Comme on pouvait le prévoir, d'après la formation de la diphényl-oxamide et de la phényl-formiamide, il a obtenu la dinaphtyl-oxamide et la naphtyl-formiamide. Le bioxalate de naphtylamine, chauffé doucement à 200°. fond et dégage, en se boursouflant, de la vapeur d'eau et un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dans le rapport de 2 à 1. Quand le dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir; le résidu se prend en une masse cristalline partiellement soluble dans l'alcool. La partie insoluble reste sous forme de petites écailles très-peu solubles, même dans l'alcool bouillant. Les acides (à l'exception de l'acide azotique) et une solution aqueuse de potasse n'agissent presque pas sur ce corps; mais une solution alcoolique de potasse le décompose rapidement en naphtylamine et en acide oxalique.

D'après cette réaction et d'après l'analyse, ce corps est la dinaphtyl-oxamide $Az^2[C^4O^4,(C^{20}H^7)^2H^2] = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4O^4)'' \\ C^{20}H^7\}^2 \\ H^2\end{matrix}\right.$

La dinaphtyl-oxamide est fusible vers 200°. La distillation sèche la transforme en dinaphtyl-carbamide avec dégagement d'oxyde de carbone (2).

La solution alcoolique, séparée de la dinaphtyl-oxamide, renferme un corps soluble dans l'eau bouillante et cristallisant de sa solution aqueuse en belles aiguilles soyeuses et flexibles, qui deviennent rosées par l'exposition à l'air.

C'est de la naphtyl-formiamide $Az(C^2HO^2,C^{20}H^7,H)$ fusible à 192, vola-

(1) *Bulletin de St-Pétersbourg*, *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 376. Nos 13 et 14. 1858.

(2) C'est ce qui explique peut-être pourquoi M Delbos n'a pas obtenu la dinaphtyl-oxamide, mais seulement son produit de décomposition, la dinaphtyl-carbamide. C. F.

tile sans décomposition, décomposable par une solution aqueuse de potasse en naphtylamine et acide formique. Les acides énergiques l'attaquent aussi à chaud.

Avec l'oxalate neutre de naphtylamine on obtient plus de naphtylamine et plus de dinaphtyl-oxamide qu'avec le sel acide.

Action du chlore en présence de la lumière sur les chlorhydrates de quelques bases organiques, par MM. A. GEUTHER et G. HOFACKER (1).

M. Wurtz avait déjà annoncé que le chlore transforme l'éthylamine en bichloréthylamine, qui elle-même donne naissance par l'action prolongée du chlore à des cristaux jaunes dont la composition n'avait pas été étudiée.

En soumettant à la même action le chlorhydrate d'éthylamine dissous dans un peu d'eau, on observe, d'après MM. Geuther et Hofacker, un léger dégagement d'azote et la formation d'un liquide oléagineux, qui se transforme en cristaux groupés en étoiles et assez volatils. A la lumière solaire, l'action est assez vive, mais elle s'arrête après quelque temps, probablement par suite de la présence de l'acide chlorhydrique; en effet, le liquide restant renferme encore du chlorhydrate d'éthylamine. Après l'avoir évaporé à siccité, on dissout le résidu dans l'eau et on soumet de nouveau la solution à l'action du chlore.

Les cristaux obtenus possèdent toutes les propriétés et la composition du sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6.

Les auteurs admettent que le chlore transforme le chlorhydrate d'éthylamine en chlorure de carbone et chlorhydrate d'ammoniaque, ce dernier étant lui-même décomposé en azote et acide chlorhydrique.

En opérant de même sur le chlorhydrate d'amylamine, on a obtenu un corps oléagineux qui s'est décomposé à la distillation avec production d'acide chlorhydrique et en laissant un abondant résidu de charbon.

La solution du chlorhydrate d'aniline, soumise à l'action du chlore, a fourni au bout de quelques jours une liqueur renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque et un corps brun résineux, que l'on a soumis à l'action prolongée du chlore en présence de l'eau, et en élevant la température à 60 ou 70°; après trois ou quatre jours, il s'est formé dans la masse brune de petits cristaux qui ont été séparés par un mélange d'alcool et d'éther dans lequel ils sont à peu près insolubles.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 51. [Nouv. série, T. XXXII.] Octobre 1858.

Ces cristaux ont l'aspect et les propriétés du chloranile $C^{12}Cl^4O^4$. Ils sont volatils à une faible chaleur, et donnent, avec une solution chaude et étendue de potasse, une liqueur pourpre qui laisse déposer par refroidissement des aiguilles rouges de chloranilate de potasse.

La masse résineuse, dissoute dans l'alcool éthéré, peut fournir une nouvelle quantité de chloranile, de sorte que ce corps est le dernier produit de la réaction, qui peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$C^{12}H^7Az,HCl+12Cl+4HO=AzH^3,HCl+8HCl+C^{12}Cl^4O^4.$$

Les auteurs tirent de ces faits cette conséquence : que l'aniline renferme probablement un carbure d'hydrogène $C^{12}H^4$ combiné avec l'ammoniaque, et que l'éthylamine elle-même est de l'hydrogène bicarboné combiné également avec l'ammoniaque. Ces conclusions nous paraissent inadmissibles.

Le chlorhydrate de nicotine, soumis à l'action du chlore, donne lieu à une belle combinaison cristallisée soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, dont l'étude n'est pas encore achevée.

Sur la rumicine, par M. Ch. de THAN (1).

Sous le nom de *rumicine*, Geiger a désigné une matière qu'il a extraite de la racine de patience (*Rumex patientiæ*), et que Buchner et Herberger, qui l'ont découverte et obtenue à l'état impur, avaient nommée *lapathine*. D'après M. Riegel, cette substance se rencontre aussi dans la racine du *Rumex obtusifolius*. L'auteur l'en a extraite par le procédé suivant :

Les racines concassées du *Rumex obtusifolius* sont épuisées par l'éther dans un appareil de déplacement; les solutions éthérées, réduites à un petit volume par la distillation, laissent déposer une matière qu'on lave avec un peu d'éther, qu'on exprime entre des feuilles de papier et qu'on redissout dans l'alcool à 90 pour 100. La solution alcoolique est précipitée par l'eau, et ce traitement est répété plusieurs fois. La matière précipitée par l'eau ne constitue pas encore la rumicine pure : pour en achever la purification, on la dissout dans un mélange d'ammoniaque et d'alcool faible, on étend d'eau la solution filtrée et on la neutralise par l'acide acétique; il se forme un précipité jaune qu'on lave et qu'on soumet de nouveau au traitement qui vient d'être indiqué. Le nouveau précipité est purifié par une cristallisation dans l'alcool, et finalement par l'éther.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 324. [Nouv. série, T. XXXI.] Septembre 1858.

On obtient ainsi une masse cristalline d'un jaune brun à reflets métalliques, et donnant à l'analyse des résultats s'accordant avec la formule $C^{14}H^{10}O^{4}$. Cette formule a été proposée par Gerhardt pour l'acide chrysophanique, substance découverte par MM. Rochleder et Heldt, dans le lichen des murailles (*Parmelia parietina*). Si l'on calcule, en effet, les résultats analytiques obtenus par MM. Rochleder et Heldt, d'après le nouveau poids atomique du carbone, on obtient des nombres assez voisins de ceux qu'exige la formule $C^{14}H^{10}O^{4}$. L'auteur pense que cette concordance serait plus grande encore si les analyses de MM. Rochleder et Heldt pouvaient être considérées comme tout à fait correctes.

Quoi qu'il en soit, la rumicine et l'acide chrysophanique se montrent identiques, non-seulement dans leur composition, mais encore dans leurs propriétés.

Presque insoluble dans l'eau froide, la rumicine se dissout assez facilement dans l'éther, et plus facilement encore dans l'alcool. Chauffée sur une lame de platine, elle fond et émet des vapeurs jaunes, et se charbonne partiellement ; chauffée dans un tube, elle se comporte de la même manière et donne un sublimé jaune floconneux. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge intense. Elle se dissout de même dans les alcalis, avec une magnifique teinte rouge foncé. Les acides la précipitent sans altération, en flocons jaunes, de ces solutions alcalines. La solution ammoniacale forme, avec l'acétate de plomb, un précipité lilas ; avec l'alun, un beau précipité rose. Avec une solution alcoolique de sous-acétate de plomb, la rumicine, dissoute dans l'alcool, donne un précipité rougeâtre.

Les réactions de l'acide chrysophanique ne diffèrent pas des précédentes.

Présence de la coumarine dans l'orchis fusca, par M. BLEY (1).

M. Bley, en opérant par les méthodes ordinaires, a isolé de *l'orchis fusca* la coumarine, qu'on avait déjà rencontrée dans plusieurs espèces de plantes. Il n'a pu les retirer d'autres variétés d'orchidées.

Sur le rouge cinchonique, par M. ROCHLEDER (2).

Dans le journal *Archiv der Pharmacia* (2e série, t. LXXXIX, p. 159), M. Reichardt propose de conserver le nom de rouge cinchonique au produit mélangé d'acide quinovatique obtenu par Pelletier et Caventou.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, p. 212. Septembre 1858.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 410. N° 15. 1858.

M. Rochleder insiste pour que ce nom soit réservé à la substance pure préparée par M. R. Schwarz.

CHIMIE VÉGÉTALE

Recherches sur la répartition des éléments inorganiques dans les principales familles du règne végétal, par **MM. MALAGUTI et DUROCHER** (1).

Dans un travail d'une extrême étendue et d'un haut intérêt, MM. Malaguti et Durocher se sont proposé de rechercher si les éléments inorganiques se répartissaient dans les principales familles des plantes suivant quelque loi nette et précise, et leurs nombreuses analyses les ont conduits à d'intéressants résultats.

Des recherches étendues ont été entreprises déjà dans le but d'étudier la nature des cendres des plantes; mais, n'embrassant pas les grandes divisions botaniques, elles n'ont pu conduire à des conclusions générales; MM. Malaguti et Durocher ont pensé que les plantes d'une même famille devaient offrir, dans l'ensemble de leurs principes inorganiques, certaines analogies, tandis que d'une famille à l'autre plus d'une intéressante particularité pouvait être mise en relief, et pouvait même intervenir d'une manière utile dans la classification.

Ils ont généralement expérimenté sur des plantes non cultivées, venues spontanément, et dont les éléments inorganiques ne pouvaient en conséquence être modifiés par les engrais. Pour obtenir des résultats très-précis, il aurait fallu recueillir toutes les plantes destinées à l'analyse sur un même terrain et dans un espace circonscrit, mais leur nombre considérable a rendu ce soin impossible; cependant l'identité générale du sol de la Bretagne a permis à MM. Malaguti et Durocher de recueillir leurs plantes dans des conditions semblables.

Les positions différentes des plantes, l'état du sol, ont amené dans les résultats des différences notables. D'ailleurs, les auteurs n'ont pas cru devoir établir de comparaisons entre les différentes familles d'après les analyses fournies par des plantes végétant sur des sols calcaires; là, en effet, celles-ci se trouvent dans un milieu tout spécial, qui exerce sur l'assimilation des autres éléments inorganiques une très-grande influence.

Dans l'origine de leur travail, MM. Malaguti et Durocher s'étaient

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LIV, p. 257. Novembre 1858.

proposé d'éclaircir la question de l'influence exercée par la nature du sol sur la teneur en chaux des cendres des plantes. Quelques savants avaient annoncé en effet que cette teneur était la même, quel que soit le terrain ; MM. Malaguti et Durocher ont établi par de nombreuses analyses qu'il n'en était pas ainsi, et que, pour une même famille, pour une même espèce, la richesse en chaux était le plus souvent double chez les sujets recueillis sur un sol calcaire, de ce qu'elle était chez ceux recueillis sur des sols non calcaires. L'influence chimique du carbonate de chaux sur la végétation est d'ailleurs évidente, et quand on voit des plantes propres aux terrains calcaires fournir des cendres qui contiennent de 40 à 50 0/0 de leur poids de chaux, il est difficile d'admettre que cette circonstance ne soit pas en connexion avec les causes qui permettent à ces plantes de se maintenir ou de se propager sur des sols calcaires, mais qui les empêchent de s'étendre au delà.

On a dit que la structure physique du sol exerçait sur la distribution des plantes à la surface du terrain une influence exclusive et absolue; MM. Malaguti et Durocher pensent qu'il y a plutôt concomitance de cette action et de celle exercée par la constitution chimique qui, elle non plus, n'exerce pas une influence absolue.

Nous n'entrerons point dans les détails des méthodes analytiques employées par MM. Malaguti et Durocher; nous chercherons seulement à tirer avec eux quelques déductions des importants tableaux qu'ils sont parvenus à dresser, et qui ne renferment pas moins de 115 analyses différentes.

Parmi les éléments inorganiques des plantes, le chlore est un de ceux qui offrent les plus grandes irrégularités; sa proportion varie de 4 à 20 0/0 ; dans quelques familles cependant, les crucifères, les graminées, par exemple, son abondance semble être un caractère général.

L'acide sulfurique existe abondamment dans les cendres de quelques familles; cependant la proportion s'en élève rarement au-dessus de 10 à 12 0/0. D'ailleurs les végétaux en contiennent une quantité notablement plus grande lorsqu'ils proviennent de terrains argileux, que lorsqu'ils ont crû sur des terrains calcaires.

L'acide phosphorique est susceptible de variations moindres que le chlore et l'acide sulfurique; les cendres de la plupart des végétaux en contiennent de 4 à 8 0/0 ; cependant quelques familles en fournissent davantage ; de même que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique est plus abondant chez les végétaux provenant de terrains argileux que chez ceux provenant de terrains calcaires.

La silice offre de grandes variations; dans les graminées, les fougères,

on en trouve jusqu'à 50 0/0 ; d'autres espèces, les caryophyllées par exemple, n'en renferment que 10 0/0 ; d'autres enfin, les amentacées, en contiennent quelquefois moins de 1 centième.

Le dosage des alcalis dans les cendres a conduit MM. Malaguti et Durocher à de remarquables résultats. Sur les sols calcaires, comme nous l'avons déjà vu, les cendres fournissent deux fois plus de chaux environ que sur les autres terrains ; mais cette augmentation de richesse en chaux est accompagnée d'une diminution de richesse en alcalis, et réciproquement, de telle sorte que dans ces cendres, la chaux et la potasse se remplacent mutuellement ; mais la soude, qui cependant intervient également pour remplacer la chaux, possède une tendance à jouer ce rôle infiniment moins marqué que la potasse. Un exemple remarquable est fourni par l'*Eryngium maritimum*, plante qui vit au bord de la mer, et dont les cendres renferment cependant plus de potasse que de soude. Cependant, lorsque la plante a été cueillie sur un sol calcaire, la proportion de soude relativement à la potasse devient notablement plus grande que lorsqu'elle provient de sols argileux.

Quelques familles (graminées, fougères) ne sont riches ni en chaux ni en alcalis ; mais c'est qu'alors elles sont très chargées de silice.

La magnésie, comparée à la chaux, est moins abondante chez les végétaux provenant de terrains calcaires ; en général cependant, les quantités de magnésie varient peu pour une même famille ; une relation assez curieuse réside en ceci que généralement, dans les plantes d'une même famille, celles qui renferment une grande quantité de chlore sont ordinairement un peu moins riches en magnésie que les autres.

Quant à l'alumine et aux oxydes de fer et de manganèse, toutes les cendres en fournissent des quantités variables, mais généralement faibles.

MM. Malaguti et Durocher ont cherché à comparer dans les cendres l'oxygène des bases à celui des acides, et ils ont reconnu ce fait important que l'oxygène des bases est toujours au-dessous de celui des acides quand le sol est argileux, et au-dessus quand il est calcaire ; fait qui démontre l'importance du carbonate de chaux dans la végétation, puisqu'il doit nécessairement amener la formation d'une plus grande quantité d'acides organiques pour suppléer à l'absence des acides minéraux.

En somme, quand les plantes croissent sur des terrains argileux, elles renferment en général plus d'acides sulfurique, phosphorique et silicique, plus de potasse, de magnésie, d'alumine, d'oxydes de fer et de manga-

nèse ; quand elles végètent sur des sols calcaires, elles contiennent plus d'acides organiques, un peu plus de soude, et surtout elles se distinguent par la prédominance de la chaux qui y entre presque toujours pour plus d'un tiers et quelquefois pour plus de la moitié du poids des cendres dans les plantes herbacées, et pour plus des deux tiers dans les arbres, si l'on fait abstraction de l'acide carbonique.

En terminant, MM. Malaguti et Durocher font remarquer que le mode de station des plantes influe sur la nature de leurs cendres, et que par exemple l'abondance du chlore se fait particulièrement remarquer chez les plantes qui croissent sur les bords des champs, dans les haies, les fossés, etc, tandis que la présence d'une plus grande quantité d'acide phosphorique s'observe plus généralement chez les plantes qui croissent au milieu des moissons.

Sur la quantité de phosphore contenue dans la légumine, par M. VOELCKER (1).

Le phosphore contenu à l'état de combinaison avec les éléments organiques, dans la légumine, a été dosé de la manière suivante. La légumine a été décomposée par un mélange de carbonate et de nitrate de soude (carbonate de soude et acide nitrique) ; le résidu de la combustion a été dissous dans l'acide chlorhydrique étendu ; la solution a été précipitée par le chlorure de barium, et la liqueur filtrée a été traitée par l'acide sulfurique. La solution séparée du sulfate de baryte, saturée par l'ammoniaque, a été concentrée et précipitée finalement par le sulfate de magnésie ammoniacal.

En 100 parties de légumine l'auteur a trouvé :

	cendres.	phosphore.	soufre.
Légumine des pois verts,	1,100	1,303	0,870
id. précipitée par une petite quantité d'acide acétique.	—	1,088	0,571
id. précipitée par un excès d'acide acétique.	—	2,180	0,851
id. des pois blancs.	1,045	1,052	—
id. des haricots verts.	0,071	1,078	0,059

CHIMIE ANIMALE

Sur l'albumine des œufs de poule. par M. LORENZ-MAYER, publié par M. Rochleder.

L'albumine du blanc d'œuf, précipitée par l'alcool de sa solution

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 320.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 406. N° 15 1858.

aqueuse et chauffée pendant trois heures avec un mélange d'un volume d'acide chlorhydrique concentré et de cinq volumes d'eau, dans une cornue remplie d'acide carbonique, se dissout en grande partie.

La portion insoluble ne se modifie pas par une plus longue digestion avec l'acide chlorhydrique. Elle est gélatineuse, soluble dans l'eau et précipitable par l'acide chlorhydrique. Sa composition est très-rapprochée de celle de la chondrine, et ses propriétés sont analogues à celles de cette substance. Le sulfate de fer, l'acétate et le sous-acétate de plomb et l'alun, la précipitent en blanc ; le sublimé corrosif, le chlorure de zinc et le ferricyanure de potassium la précipitent en gelée. Le ferrocyanure ne donne naissance à aucun précipité. Avec le perchlorure de fer, il se forme à chaud un précipité rouge brun.

La solution acide séparée de cette substance ne renferme ni leucine, ni tyrosine, mais du chlorhydrate d'ammoniaque et un acide qui a été transformé en sel de magnésie : l'auteur attribue à ce sel la formule improbable $C^{28}H^{45}Az^{6}O^{2}.\frac{1}{2}MgO$.

Combinaison cristallisée de caséine, par M. O. MASCHKE (1).

M. O. Maschke annonce l'existence d'une combinaison cristallisée de caséine, extraite de la noix de para (*Bertholletia excelsa*). La substance que renferme cette combinaison et qui est un acide encore inconnu possède les réactions de la caséine.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 436. N° 15. 1858.

CHIMIE GÉNÉRALE

Expériences sur quelques métaux et sur quelques gaz, par M. DESPRETZ (1).

Les métaux sont-ils des corps simples ou des corps composés? De tout temps cette question a vivement préoccupé les physiciens et les chimistes. M. Despretz a voulu l'aborder et la résoudre dans le travail long et consciencieux dont nous rendons compte.

En pareille matière, on rencontre tout d'abord une difficulté : c'est de préciser le point que l'on veut attaquer par l'expérience.

Or voici en quels termes M. Despretz définit lui-même l'objet de ses recherches et la pensée qui l'a dirigé dans son travail :

« Supposons pour un instant que les métaux soient des composés « binaires : les deux *métaux composants* sont nécessairement distincts « par leurs propriétés; ils doivent être inégalement volatils, inégale- « ment précipitables par la pile voltaïque, par les métaux les plus éner- « giques, par les divers réactifs chimiques. Les sels de ces *métaux élé- « mentaires* doivent avoir des aspects et des formes caractéristiques.

« C'est sur cette différence de propriétés des deux composants admis « hypothétiquement qu'est fondé le principe qui nous a servi de guide « dans la plupart des expériences de notre travail.

« Nous avons constaté par de nombreux essais préliminaires l'exac- « titude de ce principe, d'ailleurs peu contestable. »

Il ne nous paraît pas contestable du tout. En effet, si les corps que nous appelons métaux sont formés en réalité de deux métaux composants, c'est-à-dire s'ils constituent de véritables alliages, il est clair que chacun de ces composants doit être doué de propriétés spéciales. Dès lors les méthodes qui sont généralement usitées en chimie pour l'analyse des alliages et pour la séparation des éléments que renferment les mélanges doivent s'appliquer à la séparation des composants élémentaires contenus dans les métaux. Ces méthodes, qui consistent dans la précipitation, la distillation et la cristallisation fractionnées, ont été judicieusement combinées par M. Despretz dans les expériences qu'il a faites sur le cuivre, le plomb, le zinc, le cadmium.

Ces métaux ne sont pas formés par deux éléments composants, l'au-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 746. Novembre 1858.

teur nous l'assure : ce ne sont pas des alliages comparables au laiton ou à la soudure des plombiers. Les personnes qui avaient méconnu cette vérité (s'il y en a) reconnaîtront sans peine leur erreur en prenant connaissance du travail de M. Despretz. Ne pouvant suivre le savant physicien dans l'exposé détaillé qu'il a fait de ses laborieuses et patientes recherches, nous nous bornons à indiquer une de ses expériences. Les autres sont conçues dans le même esprit.

« *Onzième expérience.* — On partage 3 kilogrammes de zinc en huit parties, à l'aide de quatre distillations successives, exécutées de la manière suivante :

« Dans la première distillation, on laisse dans la cornue à peu près le tiers du métal non volatilisé ; on conserve la cornue et une trentaine de grammes du produit volatilisé.

« On soumet le produit déjà distillé à une seconde distillation partielle ; on conserve la cornue et une trentaine de grammes du second produit volatilisé.

« On continue ainsi jusqu'à la quatrième distillation, et l'on a du zinc distillé une fois, deux fois, trois fois, quatre fois ; quatre cornues renfermant chacune le résidu de chaque distillation ; en un mot, huit fragments de zinc pris chacun dans une condition particulière.

« On dissout dans l'acide sulfurique une partie du premier, du second..., du huitième échautillon de zinc ; on chasse par la chaleur l'excès d'acide, et l'on a huit sulfates qu'on dissout pour les faire cristalliser.

« On prépare de l'azotate avec le zinc non distillé, le zinc distillé une fois, deux fois, trois fois, quatre fois, en tout cinq azotates. Pour préparer cinq acétates et cinq formiates correspondants, on fait d'abord du carbonate avec chacun des cinq derniers zincs. On dissout une partie de ces cinq carbonates dans l'acide formique et une partie dans l'acide acétique. Les deux acides n'attaquent le zinc métallique qu'avec une extrême lenteur.

« Les huit sulfates ont donné les diverses formes compatibles avec le prisme droit rhomboïdal ou rectangulaire, dans lesquelles le prisme rectangulaire ou le prisme rhomboïdal était dominant ; avec des sommets composés de deux octaèdres, l'un rhomboïdal, l'autre rectangulaire, l'un ou l'autre domine. Souvent les sommets étaient mal formés, souvent les prismes couchés n'étaient formés que d'un côté ; souvent on ne trouvait que les deux octaèdres mentionnés ci-dessus, plus un troisième octaèdre rhomboïdal.

« Tous ces cristaux avaient l'aspect et les caractères du sulfate de zinc.

« On a recueilli du mois de juin au mois de novembre des cristaux plus de cinquante fois.

« Les cinq azotates ont bien fourni des prismes rhomboïdaux, mais pas assez nettement formés pour qu'on pût décider s'ils appartenaient au quatrième ou au cinquième système.

« Le formiate a cristallisé assez facilement à l'air libre. Chaque formiate a fourni quatre ou cinq dépôts successifs. Les cristaux étaient des prismes rhomboïdaux courts, légèrement obliques, avec des modifications sur les arêtes ou sur les angles. En général, un aspect nacré.

« L'acétate a été mis sous une cloche, avec deux capsules contenant de l'acide sulfurique. Ce sel a fourni peu de cristaux; chaque dissolution en a produit cependant. Ces cristaux étaient ou des tables rhomboïdales ou hexagonales réunies, ou de simples tables, ou des prismes groupés, sans forme bien nette. Tous ces cristaux avaient un aspect nacré, et une certaine mollesse. Il n'a pas été possible de voir s'ils appartiennent au cinquième ou au sixième système; Gerhardt les rapporte au cinquième, d'après M. Brooke. »

M. Despretz décrit ensuite quelques expériences qu'il a faites sur l'oxygène, l'azote, le gaz ammoniac et le gaz hydrogène bicarboné. On sait que l'ammoniaque est décomposée très-rapidement par une série d'étincelles électriques. Le gaz oléfiant est décomposé de même. Seulement, la décomposition est plus difficile et n'est pas totale au bout de deux heures, d'après M. Despretz. Au contraire l'oxygène et l'azote, soumis pendant cinq heures à l'étincelle et au courant d'un puissant appareil d'induction, n'ont pas subi la moindre altération dans leur volume, sauf l'oxygène, dont une trace s'est unie au mercure. M. Despretz pense que ces expériences sont propres à montrer que le gaz oxygène et le gaz azote sont des gaz simples. La conclusion nous paraît hasardée. N'eût-il pas été plus prudent de conclure que ces deux gaz ne sont pas des corps composés à la façon de l'ammoniaque et de l'hydrogène bicarboné?

Enfin, en terminant son mémoire, M. Despretz cite des expériences faites sur des fils de platine scellés dans le verre d'un tube barométrique, et dont les pointes étaient disposées dans l'axe du tube et dans la chambre barométrique, et séparées par une distance d'un demi-centimètre.

En faisant passer dans ce tube l'étincelle d'un puissant appareil de Ruhmkorff, l'auteur a porté les fils à la plus vive incandescence. Du platine s'est volatilisé; mais le niveau du mercure, qui était à 8 centimètres du fil inférieur, n'a pas changé.

Le fer a été, soumis à la même épreuve dans les mêmes conditions.

M. Despretz conclut de ces expériences que les deux métaux en question ne résultent pas de la condensation plus ou moins grande du gaz hydrogène ou d'un gaz plus léger.

Sur les volumes spécifiques, par M. H. SCHIFF (1).

Dans ce mémoire, M. H. Schiff donne les volumes spécifiques d'un certain nombre de chlorures, de bromures et d'iodures.

Lorsqu'on envisage les chlorures comme de l'acide chlorhydrique dans lequel l'hydrogène a été remplacé par son équivalent de métal, on trouve une certaine concordance entre les volumes spécifiques (quotients des poids atomiques par les densités) de ces chlorures et celui de l'acide chlorhydrique liquéfié, et on est conduit ainsi à admettre que l'hydrogène de l'acide chlorhydrique liquide est remplacé dans la plupart des chlorures par un volume égal au sien d'un métal. Le tableau suivant montre en effet qu'un grand nombre de chlorures possèdent un volume spécifique sensiblement égal à celui de l'acide chlorhydrique.

NOMS DES CHLORURES	POIDS ATOMIQ.	DENSITÉS.	VOLUMES spécifiques.
Acide chlorhydrique.....	36,5	1,501 * (2)	24,3
Chlorure de plomb.....	139,5	5,78 *	24,2
Chlorure ferreux.....	63,5	2,528	25,1
Chlorure de calcium.....	55,5	2,205 *	25,2
Chlorure de nickel.....	65,0	2,56 *	25,3
Chlorure mercurique.....	135,5	5,320 *	25,5
Chlorure d'argent.....	143,5	5,517 *	26,0
Chlorure cuivreux.....	98,9	3,70 *	26,7
Chlorure de strontium.....	79,5	2,96 *	26,9
Chlorure de sodium.....	58,5	2,148 *	27,2
Chlorure de barium.....	104,1	3,82 *	27,2

Les chlorures suivants possèdent des volumes spécifiques très-différents des précédents.

	P	D	V
Chlorure mercureux	235,5	6,56 *	35,8
Chlorure de potassium	74,7	1,995 *	37,4
Sel ammoniac	53,5	1,622 *	35,2

Voici les volumes spécifiques d'un certain nombre de bromures et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 34. [Nouv. sér. t. XXIII.] Octobre 1858.

(2) Les nombres marqués d'un astérisque ont été déterminés par M. H. Schiff.

d'iodures : ils sont beaucoup moins concordants que les volumes spécifiques des chlorures.

NOMS	POIDS ATOMIQ.	DENSITÉS.	VOLUMES spécifiques.
Acide bromhydrique	82,0	2,00	41,0
Bromure mercureux	281,0	7,307	38,4
Bromure de sodium	104	2,952 *	35,2
Bromure de barium	149,6	4,23 *	36,3
Bromure mercurique	181,0	5,92	30,6
Bromure d'argent	189,0	6,353	29,8
Bromure de plomb	185,0	6,63	28,0
Acide iodhydrique	128	2,25	57,0
Iodure de potassium	166,2	2,85 *	58,3
Iodure de sodium	150	3,45	43,5
Iodure mercureux	327	7,644	42,8
Iodure d'argent	235	5,35	43,9
Iodure de barium	195,6	4,917	39,8
Iodure mercurique	227	5,91 *	38,4
Iodure de plomb	231	6,07	38,1

D'après la symétrie des réactions chimiques, le chlore libre doit être envisagé comme du chlorure de chlore Cl Cl, ou comme de l'acide chlorhydrique dans lequel l'hydrogène est remplacé par du chlore. D'après cela, le volume spécifique de Cl^2, pris à l'état liquide, devrait être le même que celui de l'acide chlorhydrique. Il n'en est rien cependant : il y a égalité entre les volumes spécifiques de Cl et de HCl. Voici, au surplus, les volumes spécifiques du chlore, du brome et de l'iode pour l'état liquide :

		P	D	V
Chlore	Cl	35,5	1,33 (Davy, Faraday)	26,7
Brome	Br	81,0	2,99 (Löwig)	27,1
Iode	I	127,0	4,00 (Billet)	31,7

En terminant son mémoire, l'auteur communique quelques observations concernant l'influence qu'exerce l'état de division des matières solides sur les déterminations de leurs densités. Ainsi que l'avait déjà remarqué M. G. Rose, les chiffres obtenus sont généralement plus élevés lorsque la substance est plus divisée : ils tendent aussi à s'élever, lorsqu'à division égale on emploie plus de matière.

CHIMIE MINÉRALE

Note sur un nouveau mode de production du cyanogène, par M. E. ROUSSIN (1)

On dissout dans une certaine quantité d'eau un mélange de 4 équivalents d'acétate de potasse fondu, de 3 équivalents d'azotate de potasse et de 5 équivalents de potasse caustique ou carbonate; on évapore ce mélange à siccité. Il fond et déflagre vers 350°.

Le produit, repris par l'eau, fournit du carbonate de potasse et du cyanure de potassium.

Ce procédé est loin d'être économique, car les 6 équivalents d'oxygène et d'azote font passer à l'état d'acide carbonique les trois quarts du carbone de l'acétate.

Quand on ajoute du charbon, la proportion du cyanure augmente, et si l'on remplace l'azotate par un mélange d'azotite et de charbon, le rendement devient encore plus fort; d'un autre côté, si l'on substitue l'amidon, la sciure de bois, la crème de tartre à l'acétate de potasse, on n'obtient que des quantités insignifiantes de cyanure (2).

Phosphorescence du potassium et du sodium, par M. E. LINNEMANN (3).

Le potassium et le sodium, exposés à l'air, sont phosphorescents dans l'obscurité, sans doute par suite de leur oxydation. La lumière émise par le potassium est rougeâtre, celle du sodium verdâtre. Cette phosphorescence ne dure que quelques minutes à la température ordinaire et sur les coupures fraîches. A 60° ou 70° le phénomène est plus beau et dépasse en intensité, pour le sodium, celui dû à la combustion lente du phosphore.

Préparation du monosulfure de potassium, par M. A. BAUER (4).

Voici les conclusions de ce travail. En réduisant le sulfate de potasse par le charbon on n'obtient jamais le monosulfure pur, mais un mé-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 875. Novembre 1858.

(2) L'auteur fait remarquer avec raison que M. Guibourt a observé depuis fort longtemps, que du cyanure de potassium prend naissance quand on fait déflagrer un mélange de nitre et de crème de tartre.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 128. 1858. Nos 17 et 18.

(4) *Sitzungsb. d. k. Akademie der Wissensch. zu Wien*, T. XXX. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 246, 1858. Nos 19 et 20.

lange de polysulfure et de potasse, et cela parce que l'acide sulfurique est réduit avant la potasse.

Le polysulfure, mélangé avec du charbon et un excès d'alcali, ne donne pas de monosulfure.

L'hydrogène agit comme le charbon pour la réduction du sulfate de potasse.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de potasse sec, à une température s'élevant jusqu'à 160°, ne donne que très-peu de sulfhydrate de sulfure. Lorsque le carbonate est dissous, l'acide carbonique n'est pas chassé ; il se forme du bicarbonate et du sulfhydrate de sulfure en quantités équivalentes.

Une solution de monosulfure préparée en saturant de la potasse par l'acide sulfhydrique, et en ajoutant ensuite une quantité égale de potasse, est entièrement décomposable par l'acide carbonique.

L'auteur conclut de ces faits que le monosulfure de potassium n'existe pas à l'état de dissolution. Cette conclusion ne nous paraît pas suffisamment motivée.

Sur l'amidure de sodium, par **MM. BEILSTEIN et GEUTHER** (1).

Pour préparer l'amidure de sodium AzH^2Na, MM. Beilstein et Geuther opèrent de la manière suivante. On dispose sur un bain de sable un certain nombre de matras à fond plat, communiquant les uns avec les autres à l'aide de tubes recourbés ; on les remplit de gaz hydrogène sec, on introduit dans chacun d'eux environ 2 grammes de sodium, on fait passer de nouveau de l'hydrogène, qu'on déplace ensuite par du gaz ammoniac soigneusement desséché. Le bain de sable étant chauffé, le sodium fond et la réaction commence. L'amidure se sépare sous la forme d'un liquide dense et vert, à la surface duquel nage le globule de sodium, qui disparaît d'autant plus vite que la température est plus élevée. Lorsque l'opération est terminée, le produit se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline ordinairement vert olive. Les auteurs se sont assurés qu'il possède la composition $NaAzH^2$ indiquée par Gay-Lussac et Thenard et par M. Davy. Leur travail a pour objet l'étude de diverses réactions intéressantes que montre l'amidure de sodium. Chauffé dans un courant d'oxyde de carbone, il donne du cyanure et de la soude caustique en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. Si l'on considère les deux derniers produits comme

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 88. [Nouv. sér., T. XXXII.] Octobre 1858.

résultant d'une action secondaire de l'eau formée sur l'excès d'amidure, la réaction principale peut être représentée par l'équation suivante :

$$NaAzH^2 + C^2O^2 = C^2AzNa + 2HO.$$

Le sulfure de carbone réagit à une douce chaleur sur l'amidure de sodium, en donnant naissance à du sulfocyanure de potassium ; il se dégage en même temps de l'ammoniaque et il se forme du sulfure de sodium. Une fois commencée, la réaction peut devenir très-violente, et il arrive quelquefois que la masse est portée jusqu'à l'incandescence.

L'ammoniaque et le sulfure résultent probablement d'une action secondaire de l'hydrogène sulfuré sur l'excès d'amidure de sodium.

$$NaAzH^2 + C^2S^4 = C^2AzNaS^2 + 2HS.$$

Action de l'acide carbonique sur l'amidure de sodium. — Lorsqu'on chauffe à une douce chaleur l'amidure de sodium dans un courant de gaz acide carbonique sec, il fond et dégage beaucoup d'ammoniaque. L'énergie de la réaction peut porter la matière jusqu'à l'incandescence. L'acide carbonique est absorbé et la matière finit par se solidifier. Il ne se forme pas d'acide cyanique dans cette circonstance, mais bien un corps qui présente la réaction de la cyanamide.

Le produit obtenu est entièrement soluble dans l'eau ; la solution neutralisée par l'acide nitrique et filtrée donne, avec le nitrate d'argent, un précipité jaune que les auteurs envisagent comme de la cyanamide $Az\left\{\begin{matrix}C^2Az\\H^2\end{matrix}\right.$, dans laquelle les deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par de l'argent ; $C^2Az^2Ag^2 = Az\left\{\begin{matrix}C^2Az\\Ag^2\end{matrix}\right.$. Cependant, ils font remarquer eux-mêmes que leurs analyses ne s'accordent pas très-bien avec cette formule, qui exige 84,47 % d'argent, tandis qu'ils n'en ont trouvé que 81,34 — 81,68 %. Au reste, ils se sont assurés que la cyanamide pure donne, avec le nitrate d'argent, le même précipité qui a donné à l'analyse 80,6 % d'argent.

Le produit de la réaction de l'acide carbonique sur l'amidure de sodium ayant été dissous dans l'eau, la liqueur acidulée par l'acide acétique et filtrée a été mélangée avec une solution d'acétate de cuivre. En neutralisant par la potasse on a obtenu un précipité brun, qui a été décomposé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur évaporée à siccité au bain-marie a été reprise par l'eau. La nouvelle solution a donné par l'évaporation une substance qui a été purifiée par plusieurs cristallisations. Elle forme des prismes déliés, soyeux, solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud. Chauffée, elle fond vers 190° et se so-

lidifie de nouveau à 180° en une masse cristalline. Cette substance renferme équivalents égaux de carbone, d'azote et d'hydrogène. Elle est isomérique et non identique avec la cyanamide. Elle ne donne ni avec le nitrate d'argent le précipité jaune, ni avec l'acétate de cuivre le précipité brun que forme la cyanamide. Du reste, les auteurs se sont convaincus que cette amide se transforme elle-même à la longue dans le corps dont il s'agit, et qu'ils nomment *param*, par abréviation de paracyanamide.

D'après ce qui précède, la réaction de l'acide carbonique sur l'amidure de sodium est exprimée par l'équation suivante :

$$C^2O^4 + 2(NaAzH^2) = C^2Az^2H^2 + 2NaO + 2HO.$$

En terminant leur mémoire, les auteurs rapportent diverses autres expériences qu'ils ont faites avec l'amidure de sodium.

Ils ont constaté que l'acide chlorhydrique transforme l'amidure de sodium en chlorure, avec dégagement d'ammoniaque; que le chlorure d'éthyle donne du chlorure de sodium, de l'ammoniaque et du gaz oléfiant, sans éthylamine; que le gaz phosgène ne donne pas d'urée en réagissant sur l'amidure de sodium; que le sel ammoniac sec et l'iodure d'ammonium décomposent ce dernier corps, avec dégagement d'ammoniaque et formation de chlorure de sodium,

D'après les auteurs, le chlorure d'éthylène et le chloroforme réagissent très-vivement sur l'amidure de sodium, le premier lorsqu'on chauffe le mélange à 100°, le second par le choc; il suffit d'humecter un petit morceau d'amidure de sodium avec du chloroforme, de l'envelopper ensuite dans un morceau de papier, et d'y appliquer un coup de marteau pour déterminer une violente explosion et l'inflammation du papier.

Note sur l'acétate d'alumine, par M. CHARLES TISSIER (1).

Quand on dissout de l'alumine gélatineuse dans de l'acide acétique, de manière à obtenir une liqueur marquant 8 ou 9° Baumé, et qu'on abandonne la solution à elle-même, il s'en sépare avec le temps un précipité blanc qui renferme tout l'alumine.

Ce précipité est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans les acides étendus, et se dissout au contraire avec facilité dans les alcalis caustiques.

Sa composition est constante et correspond à la formule :

$$Al^2O^3,2(C^4H^3O^3) + 6HO.$$

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 931. Décembre 1858.

Recherches sur les sels de chrome, par M. E. FREMY (1).

Quand on verse de l'ammoniaque dans la solution d'un sel de chrome violet, on obtient un précipité d'hydrate qui, après la dessiccation dans le vide, se représente par la formule :

$$Cr^2O^3,9HO.$$

Il possède des propriétés différentes de celles qu'on connaît au sesquioxyde de chrome hydraté, car il est soluble dans l'acide acétique, dans la potasse étendue et dans un excès d'ammoniaque; mais l'action de l'eau bouillante, le contact un peu prolongé de l'eau froide, la dessiccation à l'air libre ou dans le vide, maintenue pendant quelques jours, le frottement même, suffisent pour le changer en *sesquioxyde ordinaire*, insoluble dans les liqueurs précédentes. M. Frémy propose pour le nouvel hydrate le nom de sesquioxyde *métachromique*.

On opère la métamorphose inverse du sesquioxyde ordinaire en sesquioxde métachromique par l'ébullition du premier avec un excès d'acide, suivie d'une précipitation par l'ammoniaque.

Si, au lieu de précipiter par l'ammoniaque un sel de chrome violet, on opère sur un sel de chrome vert, on obtient du sesquioxyde ordinaire, ce qui amène à penser que le changement des sels violets en sels verts a pour cause la transformation isomérique de l'oxyde soluble en oxyde insoluble.

Le sesquioxyde métachromique, soumis à la double influence de l'ammoniaque et d'un sel ammoniacal, se dissout en communiquant à la liqueur une belle teinte rose violacé. Il se produit dans ces conditions un composé nouveau qu'on précipite à l'état de pureté par l'alcool, et qu'on dessèche dans le vide.

Le sel obtenu avec le chlorhydrate d'ammoniaque a été le mieux étudié ; il renferme de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque et de l'oxyde de chrome, mais les caractères de ces corps sont complétement masqués; l'ébullition le détruit et fournit les élements qui le composaient dans le rapport suivant :

$$2AzH^3,HCl + 4AzH^3 + 3Cr^2O^3 + Aq.$$

M. Fremy rapproche cette transformation de celle des amides en sels ammoniacaux et donne à ces composés le nom de corps *amido-métalliques*.

Ces substances, abandonnées au contact de l'air, se décomposent en

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 883. Décembre 1858.

réagissant sur les éléments de l'eau, et il se précipite un corps violet, ne renfermant que de l'ammoniaque et de l'oxyde de chrome. L'action de l'eau bouillante sépare cette matière en ses éléments, qui sont :

$$Cr^2O^3 + AzH^3 + 12HO.$$

Ce composé produit, sous l'influence des acides, une nouvelle base nommée *roséo-chromique*, dont la formule est :

$$Cr^2O^3,4AzH^3.$$

Ses sels se représentent par l'expression :

$$(Cr^2O^3,4AzH^3),3Ac.$$

Ce qui montre que les quatre équivalents d'ammoniaque, en pénétrant dans la molécule, n'altèrent pas la capacité de saturation de l'oxyde de chrome.

La dissolution de ces sels est rose ; le chlorhydrate cristallise en octaèdres réguliers; il forme des sels doubles avec les chlorures de platine et de mercure. L'eau pure le décompose en deux autres sels; l'un cristallise en beaux prismes rhomboïdaux ; l'autre est extrêmement soluble : tous deux paraissent contenir des bases nouvelles différentes de celle qui existe dans le chlorhydrate duquel ils dérivent.

Sur le sulfure de niobium, par **M. H. ROSE** (1).

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'acide niobique, il se forme au rouge sombre du sulfure de niobium, poudre noire qui prend un aspect métallique par le frottement. La composition de ce sulfure est exprimée par la formule Nb^2S^3; cependant le produit obtenu par ce procédé renferme toujours trop peu de soufre. On obtient un sulfure plus pur par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de niobium ; la réaction se produit à une température assez basse et commence même à froid.

Le chlore n'agit pas à la température ordinaire sur le sulfure de niobium. A une douce chaleur il se forme une masse jaune floconneuse, combinaison de chlorure de niobium et de chlorure de soufre. Ce corps fond à une température plus élevée et se sublime ensuite.

L'hydrogène sulfuré transforme l'acide niobique en sulfure à une forte chaleur rouge ; mais il est difficile d'obtenir ainsi du sulfure pur. On sait que l'acide tantalique ne donne pas de sulfure de tantale dans ces conditions.

(1) *Berichte der Berliner Akademie.—Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 69. 1858. Nos 17 et 18.

Le niobate de soude, traité au rouge par l'acide sulfhydrique, donne du sulfhydrate de sulfure de sodium et du sulfure de niobium, qui reste mélangé d'un peu de niobate acide de soude devenu insoluble dans l'eau.

Recherches sur les azotates de fer, par M. A. SCHEURER-KESTNER (1).

Quand on attaque du fer par de l'acide azotique ayant une densité de 1,034, il ne se produit que des azotates de protoxyde de fer et d'ammoniaque.

Lorsque l'acide possède une densité intermédiaire entre 1,034 et 1,115, il se forme de l'azotate de protoxyde de fer, de l'azotate de peroxyde de fer et de l'azotate d'ammoniaque.

Quand la densité devient supérieure à 1,15, on n'obtient que de l'azotate de peroxyde de fer. Il ne se produit pas seulement dans ce dernier cas de l'azotate neutre, mais encore des azotates basiques.

La quantité d'azotates basiques formés croît avec la concentration de l'acide employé.

L'azotate neutre $Fe^2O^3,3AzO^5,18HO$ seul cristallise; les azotates sesquibasique et tribasique qui prennent naissance dans ces conditions sont incristallisables.

Tous les trois se décomposent par l'ébullition avec l'eau.

L'azotate neutre fournit un sel dont la composition est représentée par la formule :

$$2Fe^2O^3,AzO^5,HO.$$

Avec l'azotate sesquibasique on obtient un azotate renfermant :

$$3Fe^2O^3,AzO^5,2HO.$$

Quant à l'azotate tribasique, il se décompose en donnant un sel dont la composition se représente par la formule :

$$4Fe^2O^3,AzO^5,3HO.$$

Note sur la coloration des sels de manganèse et sur l'oxalate de manganèse, par M. A. GORGEU (2).

Il existe deux oxalates de manganèse cristallisés et de couleur différente; l'un est rose et l'autre est incolore.

Le sel rose cristallise en aiguilles prismatiques, quand on verse une solution froide d'acide oxalique dans un excès d'une solution froide de sulfate de manganèse.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 927. Décembre 1858.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 929. Décembre 1858.

Le sel blanc s'obtient en versant peu à peu dans une solution très-chaude de sel de manganèse une solution également chaude d'acide oxalique, jusqu'à ce qu'un précipité commence à apparaître, et en abandonnant le mélange au refroidissement. Il cristallise en octaèdres.

La composition du premier est représentée par l'expression :

$$MnO,C^2O^3,3HO.$$

La formule du second est :

$$MnO,C^2O^3,2HO \text{ (1)}.$$

M. Des Cloizeaux a constaté l'incompatibilité de leurs formes cristallines.

Le sel blanc ne s'altère pas à l'air, tandis que le sel rose se transforme dans le sel blanc.

Le premier ne s'altère ni dans le vide ni lorsqu'on le chauffe à 95°, tandis que le sel rose perd de l'eau en conservant sa couleur.

Sur la production du protoxyde de cuivre, par M. O. L. ERDMANN (2).

D'après les expériences faites par M. König, préparateur de M. Erdmann, la méthode proposée par M. Levol pour le dosage du cuivre, et qui est fondée sur la transformation des sels cuivriques en sels cuivreux par le cuivre métallique, en présence d'un excès d'ammoniaque, donne rarement des résultats exacts. Il est difficile, selon les auteurs, de se mettre assez à l'abri de l'air pour que la quantité de cuivre dissous ne soit pas trop grande.

En mettant une solution ammoniacale de sulfate de cuivre en présence du cuivre métallique dans un flacon qui ne bouche pas parfaitement, on voit se former après quelques mois un précipité d'hydrate de protoxyde de cuivre.

L'oxyde de cuivre ammoniacal a commencé par dissoudre du cuivre en se transformant en protoxyde. Le protoxyde s'est réoxydé sous l'influence de l'oxygène de l'air pour dissoudre ensuite une nouvelle quantité de cuivre. Quand l'acide ne suffit plus pour tenir le protoxyde formé en dissolution, celui-ci se précipite à l'état d'hydrate. En ajoutant un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ou d'acide, on dissout l'hydrate.

La liqueur renferme des quantités considérables d'acide azoteux (3).

(1) M. Cross a déjà été conduit à ces formules : *Chemical Gazette*, 1857.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 211. 1858. Nos 19 et 20.

(3) Ce fait a été constaté depuis longtemps par M. Dumas et démontré dans ses cours publics.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Mémoire sur l'apatite, la wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates métalliques, par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et E. CARON (1).

L'apatite ou chaux phosphatée possède une composition singulière qui s'exprime par la formule :

$$3(3CaO,PhO^5),Ca\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right.$$

A côté d'elle vient se placer un autre minéral, la wagnérite, dont la formule est :

$$3MgO,PhO^5,Mg\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right.$$

MM. Deville et Caron ont préparé plusieurs substances rentrant dans l'un ou l'autre de ces types; voici leurs formules :

APATITES.

Apatite de chaux	$3(3CaO,PhO^5)CaCl$	apatite
Apatite de plomb	$3(3PbO,PhO^5)PbCl$	pyromorphite
Apatite de baryte	$3(3BaO,PhO^5)BaCl$	espèce artificielle
Apatite de strontiane	$3(3SrO,PhO^5)SrCl$	» »

WAGNÉRITES.

Wagnérite de magnésie	$(3MgO,PhO^5)MgCl$	Wagnérite
Wagnérite de chaux	$(3CaO,PhO^5)CaCl$	espèce artificielle
Wagnérite de manganèse	$(3MnO,PhO^5)MnCl$	» »
Wagnérite de fer et de manganèse	$3\left(\begin{matrix}MnO\\FeO\end{matrix}PhO^5\right)\left.\begin{matrix}Mn\\Fe\end{matrix}\right\}Cl$.	Eisen-apatit.

Dans ces corps le chlore peut être remplacé par le fluor en totalité ou en partie, sans que la forme cristalline soit altérée, ce qui prouve l'isomorphisme du chore et du fluor, isomorphisme qu'on ne constate que dans des cas assez rares.

On ne peut faire entrer dans les apatites que les oxydes métalliques qui fournissent des carbonates de même forme que l'arragonite; au contraire, les bases qui composent les wagnérites sont celles dont les carbonates sont rhomboédriques comme le spath d'Islande. Quant à la chaux qui donne naissance aux deux sortes de carbonates, elle fournit à la fois une apatite et une wagnérite, comme on le voit dans le tableau précédent.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 985. Décembre 1858.

Le procédé de préparation de ces corps est fondé sur ce fait que les phosphates sont solubles au rouge dans les chlorures métalliques.

On prépare le phosphate en calcinant un équivalent de phosphate d'ammoniaque avec 3 équivalents de l'oxyde ou du nitrate métallique qu'on veut traiter. On mélange ce sel avec un excès du chlorure correspondant et on chauffe dans un creuset fait en *charbon de cornue*. Quand la matière est refroidie on enlève l'excès de chlorure par un lavage à l'eau distillée.

Pour préparer artificiellement l'eisen-apatit, on traite le phosphate de fer par le chlorure de manganèse; quelquefois on obtient des cristaux ayant plus d'un centimètre de longueur.

Analyse de la lave meunière de Nieder-Mendig, par **M. O. HESSE** (1).

Cette roche fait gelée avec les acides. L'analyse y a démontré l'existence de l'acide sulfurique (sa présence est probablement due à un mélange d'haüyne) et d'une trace d'acide titanique.

La partie insoluble a à peu près la composition d'un feldspath.

	Lave.		Partie insoluble.	Oxygène.
Perte au feu (eau)	0,73	—	—	
Silice	50,64	—	29,35	15,55
Alumine	19,67	—	7,22	3,88
Peroxyde de fer	8,53	—	1,62	
Chaux	8,09	—	1,80	1,42
Magnésie	4,04	—	1,06	
Potassse	3,36	—	0,92	
Soude	4,52	—	1,33	
Acide sulfurique	0,29	—	»	
Acide titanique	trace	—	»	
Oxyde de manganèse	trace	—	trace	
Fer sulfuré	trace	—	trace	
	99,87	perte	0,96	
			44,26	

Sur quelques minéraux niekélifères, par **M. C. BERGEMANN** (2).

Un échantillon provenant de Johann-Georgenstadt a offert les différents minéraux suivants:

1° Une masse cristalline d'un vert d'herbe foncé (densité 4,838; dureté 4), donnant au chalumeau, sur le charbon, l'odeur de l'arsenic, et un globule d'arséniure de nickel attirable au barreau aimanté. Avec le borax on obtient la réaction du nickel. Ce minéral ne perd pas d'eau

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 216. 1858. Nos 19 et 20.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 239. 1858, Nos 19 et 20.

à 100°. Il est très-difficilement attaquable par les acides et laisse un résidu cristallin d'une apparence tout à fait semblable à celle des petits cristaux qui se trouvent dans les cavités de l'échantillon. Ce résidu n'est pas non plus attaqué par la fusion avec les carbonates alcalins.

L'analyse de ce minéral a donné :

			Oxygène.
Oxyde de nickel	62,07	13,15	13,25
Oxyde de cobalt	0,54	0,12	
Oxyde de cuivre	0,34	0,06	
Oxyde de bismuth	0,24	0,02	
Acide arsénique	36,57	12,71	12,78
Acide phosphorique	0,14	0,07	
Peroxyde de fer	trace		
	99,90		

Ces chiffres correspondent à peu près à la formule :

$$5\,NiO,AsO^5$$

2° Des parties jaunes, d'un aspect un peu fritté, d'une densité de 4,982, d'une dureté de 5.

Les acides attaquent ce minéral difficilement.

Sa composition répond à la formule $3NiO,AsO^5$, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

		Oxygène.
Oxyde de nickel	48,24	10.22
Oxyde de cobalt	0,21	
Oxyde de cuivre	0,87	
Oxyde de bismuth	0,62	
Acide arsénique	50,53	17,54
Acide phosphorique	trace	
	100,47	

3° Des cristaux vert pistache foncé, disséminés dans les cavités de l'échantillon et dans la masse des minéraux précédents. Ils consistent, d'après tous les essais, en oxyde de nickel pur. Ce sont des octaèdres réguliers, portant souvent les faces du dodécaèdre. Ils ont l'éclat vitreux et sont transparents. La poussière est d'un brun noir. Dureté 5 à 6, densité 6,398.

Les acides et les carbonates alcalins en fusion n'agissent presque pas sur ce minéral. Pour l'attaquer, il faut le fondre avec du sulfate acide de potasse.

L'oxyde de nickel cristallisé a été obtenu artificiellement par M. Bunsen et par M. Regnault.

Arséniosulfure de nickel. On a trouvé cette substance en beau cris-

taux, offrant les faces de l'octaèdre avec celles du cube et du dodécaèdre pentagonal, à la Pfingstwiese, près d'Ems.

Ces cristaux ont donné à l'analyse :

Soufre	19,04
Arsenic	45,02
Antimoine	0,61
Nickel	34,18
Cobalt	0,27
Fer	1,02
	100,14

Ces résultats approchent beaucoup des nombres exigés par la formule $NiS^2 + NiAs$.

CHIMIE ANALYTIQUE

Détermination de l'acide sulfhydrique lorsqu'il se trouve en proportions infiniment petites dans un mélange gazeux tel que l'air vicié, etc., par **M. EM. MONIER** (1).

Ce dosage s'opère au moyen d'une solution très-étendue de permanganate de potasse, qu'on titre préalablement avec une liqueur renfermant 5 grammes d'acide oxalique par litre.

On commence par débarrasser le gaz des poussières et des matières organiques qu'il peut contenir, en le faisant passer dans des tubes en U renfermant du verre pilé humecté d'eau acidulée (2), et on le dirige ensuite dans une série de tubes de Will remplis de potasse diluée.

La solution de sulfure de potassium qui en résulte est traitée par la liqueur titrée de caméléon minéral qui indique la proportion de soufre, et par suite celle d'acide sulfhydrique contenue dans le gaz.

Suivant l'auteur, on peut par ce moyen doser la quantité d'acide sulfhydrique qui existe dans un gaz, lors même qu'il n'y en aurait que des demi-millionièmes.

Le même procédé peut servir à déterminer de très-faibles proportions d'acide sulfureux.

Sur la détermination de l'azote des sels ammoniacaux et de l'urée, par **M. MELSENS**.

Nous avons mentionné, dans le premier numéro de ce journal, un

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 998. Décembre 1858.

(2) On peut se demander si cette eau acidulée n'enlève pas de l'hydrogène sulfuré au mélange, et si, d'un autre côté, elle est bien efficace pour enlever à l'air la totalité des matières organiques qu'il renferme à l'état de vapeurs.

procédé proposé par M. Lecomte pour le dosage de l'urée, et qui est fondé sur la décomposition de ce corps par le chlorure de chaux.

Nous devons faire remarquer que M. Melsens a depuis longtemps conseillé l'usage de ce réactif pour la détermination de l'azote des sels ammoniacaux. Il l'a même appliqué à l'analyse des guanos : selon M. Melsens, le chlorure de chaux dégage du guano non-seulement tout l'azote que celui-ci renferme à l'état de sels ammoniacaux, mais encore celui qui est contenu dans les matières azotées agissant activement, c'est-à-dire qu'il met en liberté tout l'azote capable de produire rapidement un effet utile en agriculture. M. Melsens s'est assuré en outre que le chlorure de chaux décompose l'urée dans l'urine, en mettant l'azote en liberté.

Sur une circonstance qui empêche la précipitation de la baryte par l'acide sulfurique, par **M. TH. SCHEERER** (1).

Lorsqu'on a ajouté à une solution de métaphosphate de soude une grande quantité d'acide chlorhydrique étendu et ensuite goutte à goutte du chlorure de barium, on peut verser de l'acide sulfurique dans la solution limpide ainsi préparée sans qu'il s'y produise un précipité.

Ce n'est qu'après plusieurs heures, et quelquefois après plusieurs jours, qu'on voit se déposer un précipité. L'ébullition en détermine immédiatement la formation.

Ce précipité renferme du sulfate de baryte et des quantités variables de phosphate de baryte. Dans les expériences citées, le sulfate de baryte ne s'était pas encore complétement précipité après quarante-huit heures.

La rapidité plus ou moins grande de la précipitation dépend du degré de concentration des liquides employés.

La strontiane et la chaux se comportent d'une manière analogue dans les mêmes circonstances.

Solubilité du sulfate de baryte dans les solutions d'azotate et de chlorhydrate d'ammoniaque, par **MM. O. L. ERDMANN et MITTENTZWEY** (2).

En versant de petites quantités de sulfate de soude et de chlorure de barium dans une solution bouillante d'azotate d'ammoniaque, on n'obtient pas de précipité. Un excès de l'un ou de l'autre des deux sels produit immédiatement un trouble. Par l'addition de beaucoup d'eau

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 113. 1858. Nos 17 et 18.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 244. 1858. Nos 19 et 20.

ou d'une solution de chlorure de calcium, de chlorhydrate d'ammoniaque, etc., on ne précipite pas le sulfate de baryte.

La quantité de sulfate de baryte qui peut entrer en solution est bien plus considérable lorsque l'azotate d'ammoniaque est acidulé par l'acide chlorhydrique.

Le chlorhydrate d'ammoniaque ne jouit pas des mêmes propriétés que l'azotate; la précipitation du sulfate peut ne pas avoir lieu immédiatement, mais elle est toujours complète au bout de 24 heures.

Séparation de l'acide tantalique des acides du niobium et remarques sur l'acide pélopique, par **M. R. HERMANN** (1).

Le mélange d'acide tantalique avec les acides du niobium est fondu avec du sulfate acide de potasse, et la masse saline obtenue est lavée à l'eau bouillante. Les sulfates des acides métalliques qui restent insolubles, séchés à la température ordinaire, sont traités à l'ébullition par douze fois le poids d'acide anhydre qu'ils contiennent, d'une lessive de soude au dixième. Il faut avoir soin qu'il ne reste pas de petites masses agglomérées. On ajoute de l'eau et on fait bouillir de nouveau. Les acides du niobium se dissolvent complétement; l'acide tantalique reste en grande partie insoluble, à l'état d'hydrate et en poudre blanche. On filtre et on lave à l'eau bouillante. On brûle le filtre, on fond l'acide tantalique avec du sulfate acide de potasse, additionné d'un peu de fluorure de sodium, on lave soigneusement le sulfate d'acide tantalique et on le calcine pour chasser l'acide sulfurique.

Dans le traitement par la lessive de soude, il se dissout toujours un peu d'acide tantalique; pour achever la séparation, il faut précipiter de la solution, par l'acide clorhydrique et par l'ammoniaque, les acides du niobium avec l'acide tantalique, et leur faire subir de nouveau le traitement décrit plus haut. Il est bon d'employer une lessive de soude plus étendue et réduite au quinzième ou au vingtième.

Deux ou trois opérations suffisent en général pour séparer complétement l'acide tantalique. Ainsi, par exemple, on a mélangé 50 parties d'acide tantalique avec 50 de niobate de niobium ($2Nb^2O^3,NbO^2$).

Le premier traitement a donné	42,62	d'acide tantalique,
le second	7,16	
le troisième	0,00	
	49,78	

L'acide tantalique retiré de la tantalite de Kimito renferme de l'acide

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 62. 1858. Nos 17 et 18.

niobeux (Nb^2O^3); une première expérience a montré que 100 parties d'acide renfermaient 13,3 d'acide njobeux; une seconde, faite avec l'acide provenant d'un autre échantillon, n'a donné que 6,04 d'acide niobeux.

La columbite (baiérine) de Bodenmais renferme aussi des quantités variables des acides des deux métaux. Une première analyse faite sur l'acide provenant d'un échantillon d'une densité de 5,71 a donné :

Acide tantalique	31,17
Acides du niobium	68,83
	100,00

Une seconde analyse a donné :

Acide tantalique	25,00
Acides du niobium	75,00
	100,00

L'échantillon qui avait fourni l'acide était d'une densité de 5,35.

L'*acide pélopique* de M. H. Rose n'est pas une substance de composition constante. Celui qu'il obtient au moyen du chlorure jaune, préparé lui-même avec un acide provenant du chlorure blanc, ne peut être que du niobate Nb^2O^3,NbO^2 ou de l'acide niobique NbO^2. Quant à l'autre, préparé au moyen du chlorure jaune fait avec l'acide de la columbite de Bodenmais, il constitue un mélange d'acide tantalique et de niobate niobeux.

En effet, l'acide préparé avec la columbite de Bodenmais et possédant toutes les propriétés de l'acide pélopique de M. H. Rose, a donné à l'analyse 65,55 d'acide tantalique et 34,45 de niobate niobeux. (Nous ferons remarquer que M. Henri Rose ne paraît plus admettre lui-même l'existence de l'acide pélopique. Voir à cet égard *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 54.)

Il est important de remarquer que les densités des acides du niobium varient entre 3,95 et 5,1, mais sans s'élever plus haut. Lorsque l'acide tantalique existe dans le mélange, la densité est plus forte et peut aller jusqu'à 6,10.

CHIMIE ORGANIQUE

Action du nitrate acide de mercure sur l'alcool amylique, par **M. H. DE GILM** (1).

En opérant avec 2 parties de mercure, 12 d'acide azotique et 10 d'alcool amylique pur, comme pour préparer le fulminate de mercure, on obtient, après une réaction très-vive, un sel cristallisé, grenu, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'acide azotique étendu. Ce sel se décompose à 140° environ avec une légère explosion. Il ressemble beaucoup à l'oxalate de protoxyde de mercure, mais il en diffère par sa composition, qui peut se représenter par la combinaison d'une molécule d'oxalate de protoxyde et d'une molécule d'azotate d'oxyde de mercure.

$$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\(Hg^2)^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}AzO^4\\Hg\end{matrix}\right\}O^2$$

On connaît une pareille combinaison d'oxalate et d'azotate de plomb.

Sur quelques acétates doubles d'urane, par **M. P. WESLESKY** (2).

Ces sels appartiennent à la série dont M. J. Wertheim (3) a fait connaître les premiers termes.

On les a obtenus en mélangeant équivalents égaux des acétates simples et en faisant cristalliser plusieurs fois dans une liqueur acidulée par l'acide acétique.

Les analyses ont été faites soit par la méthode de M. H. Rose, soit en employant, pour le dosage de l'urane, le procédé indiqué par M. Knop (4) pour la détermination de l'acide phosphorique.

Ce procédé était appliqué de la manière suivante : le sel double d'urane était précipité par l'ammoniaque; le précipité était redissous par l'acide acétique et la liqueur additionnée de phosphate de soude, qui précipitait l'urane à l'état de phosphate double d'urane et d'ammoniaque; ce dernier sel se transforme par calcination en phosphate d'urane $2U^2O^3,PhO^5$, qu'on pèse.

(1) *Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissensch.*, T. XXX. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 49. 1858. Nos 17 et 18.

(2) *Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissensch.*, T. XXX. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 55. 1858. Nos 17 et 18.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. XXXIX, p. 207.

(4) *Chemisches Centralblatt*. 1856. No 47, p. 737.

Les sels doubles obtenus rentrent tous dans la formule :

$$RO\ C^4H^3O^3,2U^2O^3\ C^4H^3O^3 + nHO,$$

à l'exception du sel de cadmium, dont la composition est analogue à celle du sel de plomb décrit par M. Wertheim.

Le sel de *nickel* renferme 7 équivalents d'eau de cristallisation, qu'il conserve à l'air sec et qu'il ne perd pas complétement avant 180°.

Il cristallise dans le type du prisme rhomboïdal droit.

Le sel de *cobalt* et celui de *zinc* sont isomorphes avec le précédent et renferment la même quantité d'eau. Le premier est brun verdâtre et le second jaune de soufre.

Les sels de *magnésie* et de *manganèse* cristallisent aussi dans le type rhomboïdal droit, mais ils ont une autre forme primitive que les sels précédents et contiennnent 12 équivalents d'eau. Ils sont efflorescents. Au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, le premier se transforme dans le sel à 6 équivalents d'eau décrit par Rammelsberg.

Le sel de *chaux* est jaune de soufre; il renferme 8 équivalents d'eau de cristallisation et appartient au type rhomboïdal droit. Il est inaltérable à l'air et ne perd toute son eau qu'à 200°.

Le sel de *strontiane* contient 6 équivalents d'eau; il a la même couleur que le sel de chaux et cristallise dans le type du prisme à base carrée, avec des faces hémiédriques.

Le sel de *cadmium* a la même forme que celui de magnésie. Sa composition est représentée par la formule :

$$CdO,U^2O^3,2C^4H^3O^3 + 5HO.$$

Il est dichroïque, comme le sel de magnésie.

Recherches relatives à l'action du brome sur l'acide acétique, par MM. PERKIN et DUPPA (1).

On doit à MM. Perkin et Duppa la découverte de l'acide bromacétique $C^4H^3BrO^4$ qui se forme par l'action du brome sur l'acide acétique cristallisable. Ce corps se présente sous la forme de rhomboèdres très-déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles au-dessous de 100° et bouillant à 208°. Indépendamment des bromacétates d'ammoniaque, de potasse, de soude, de baryte, de chaux, de cuivre, de plomb et d'argent, les auteurs ont obtenu :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 106. [Nouv. sér., T. XXXII.] Octobre 1858. — *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 22. — *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 1017. Décembre 1858.

Le bromacétate de méthyle, liquide incolore, mobile, plus dense que l'eau, bouillant à 144° environ.

Le bromacétate d'éthyle $C^4H^2(C^4H^5)BrO^4$, liquide incolore, attaquant les yeux, plus dense que l'eau, bouillant à 159°.

Le bromacétate d'amyle $C^4H^2(C^{10}H^{11})BrO^4$, liquide oléagineux, bouillant à 207° en se décomposant partiellement. Ces éthers prennent naissance lorsqu'on chauffe l'acide avec l'alcool correspondant.

Lorsqu'on attaque l'acide bromacétique par du brome, à la température de l'ébullition et sous l'influence des rayons solaires, on obtient l'acide bibromacétique. Il retient obstinément un excès d'acide bromhydrique, dont on le débarrasse en le chauffant à 120° et en y dirigeant un courant d'acide carbonique sec.

C'est un liquide incolore et sans odeur, bouillant de 225 à 230°. Sa densité est de 2,25. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il attaque fortement la peau et se décompose par la distillation.

Bibromacétate d'ammonium. $AzH^4,C^4HBr^2O^4 + Aq$. Magnifiques lames, pouvant acquérir une longueur de 2 à 3 centimètres, perdant à 100° leur eau de cristallisation et devenant blanches et opaques.

Bibromacétate de potassium. $K,C^4HBr^2O^4 + Aq$. Aiguilles très-brillantes, solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Bibromacétate de plomb. Sel incristallisable, précipité par l'alcool en flocons blancs.

Bibromacétate de mercure. Sel cristallin obtenu par l'action du sous-nitrate de mercure sur l'acide bromacétique; se décompose à 100°.

Bibromacétate d'argent. Sel cristallisé en aiguilles microscopiques; s'obtient en versant de l'azotate d'argent dans une solution de l'acide. Il se décompose à 100° en bromure d'argent et en acide bromoglycolique :

$$C^4(HAgBr^2)O^4 + 2HO = C^4(H^5Br)O^6 + AgBr.$$

Bibromacétate d'éthyle. S'obtient en chauffant pendant une heure ou deux, dans un tube scellé à la lampe, une solution alcoolique d'acide bibromacétique. L'eau le sépare à l'état d'une huile pesante, renfermant encore un peu d'acide; elle irrite fortement les yeux et se décompose à la distillation.

L'alcool amylique se comporte de même.

Ces éthers sont décomposés par l'ammoniaque comme les autres éthers.

$$\underbrace{C^4HBr^2\left(\begin{matrix}C^4H^5\\O^2\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Bibromacétate d'éthyle.}} + AzH^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \underbrace{C^4\left(\begin{matrix}HBr^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\Big\}Az.}_{\text{Bibromacétamide.}}$$

Les auteurs ont constaté qu'il se forme du glycocolle par l'action de l'ammoniaque sur l'acide bromacétique. Nous rappellerons que le fait de la formation du glycocolle, dans des circonstances analogues, a déjà été signalé par M. Cahours (1).

Ils ont trouvé en outre qu'en faisant bouillir le bromacétate d'argent avec un excès d'oxyde d'argent, il se forme de l'acide glycolique.

Ce fait n'est point nouveau. On se rappelle que M. Kékulé a transformé par le même procédé l'acide monochloracétique de M. Hoffmann en acide glycolique.

Enfin les auteurs annoncent qu'ils se proposent d'étudier l'action du zinc éthyle et du zinc métyle sur l'acide bromacétique.

Déshydradation de l'acide oxalique, par **M. L. O. ERDMANN** (2).

L'acide oxalique cristallisé ne perd que très-peu d'eau à l'air, à la température ordinaire; aussi son emploi a-t-il été proposé par M. Mohr pour la préparation d'une liqueur acide normale. Cependant la composition de l'acide cristallisé n'est pas tout à fait constante. A 20°, une certaine quantité d'acide oxalique cristallisé, abandonnée sur de l'acide sulfurique pendant six semaines, a perdu toute son eau de cristallisation.

L'auteur pense qu'il vaudrait mieux remplacer, pour plus d'exactitude, l'acide cristallisé par l'acide déshydraté.

Sur l'acide sulfophlorétique, par **M. C. NACHBAUR** (3).

On fait arriver les vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans une cornue renfermant l'acide phlorétique pulvérisé et sec. Il se transforme peu à peu en une masse pâteuse, qu'on traite par l'eau. On filtre et on sature par le carbonate de baryte.

En évaporant, on obtient le sel de baryte sous forme de cristaux d'apparence rhomboédrique, insolubles dans l'alcool et dans l'éther; il présente la composition

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{8}O^{2} \\ S^{2}O^{4} \\ Ba^{2} \end{matrix}\right\} O^{6} + 6Aq.$$

Il ne perd toute son eau de cristallisation qu'à 160°.

Le sel de soude s'obtient en décomposant le sel de baryte par le sulfate de soude.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 29.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 213. 1858. Nos 19 et 20.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 45. 1858. Nos 17 et 18.

Le sel de chaux a été préparé en saturant l'acide libre par le carbonate de chaux. Il forme une masse cristallisée qui a pour formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{8}O^{2} \\ S^{2}O^{4} \\ Ca^{2} \end{matrix}\right\} O^{6} + 8Aq.$$

Le sel de magnésie, obtenu de la même manière, est gommeux et renferme dix équivalents d'eau de cristallisation.

L'acide libre est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et incristallisable.

Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde, par M. MAXWELL SIMPSON (1).

Quand on chauffe à 100°, dans des tubes scellés à la lampe, des quantités équivalentes d'aldéhyde et de chlorure d'acétyle, les deux matières réagissent l'une sur l'autre.

Il ne se produit pas de gaz, mais un liquide qui, soumis à la distillation, passe en grande partie de 120 à 124°, et dont l'analyse conduit à la formule : $C^{8}H^{7}ClO^{4}$.

Il s'accomplit donc une simple addition de molécules sans séparation d'acide chlorhydrique, comme cela arrive quand on attaque le chlorure d'acétyle par l'essence d'amandes amères.

On sait que cette dernière réaction donne naissance, d'après M. Bertagnini, à l'acide cinnamique.

Le liquide formé dans la réaction dont il s'agit est plus léger que l'eau, qui le décompose en acide chlorhydrique et en acide acétique.

Il avait été déjà obtenu par M. Wurtz parmi les produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde ; ce nouveau procédé permet de le préparer plus aisément.

Sur quelques produits de la distillation sèche du butyrate de chaux, par M. H. LIMPRICHT (2).

Il résulte des travaux de M. Chancel que le butyrate de chaux donne par la distillation sèche du butyral $C^{8}H^{8}O^{2}$ et de la butyrone $C^{14}H^{14}O^{2}$. M. Friedel (3) a trouvé récemment qu'indépendamment de ces produits, il s'en forme d'autres que l'on peut envisager comme intermédiaires entre les précédents et qui ont été désignés sous le nom d'acétones mixtes. Aujourd'hui M. Limpricht, qui a traité de son côté cette in-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 874. Novembre 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 183. [Nouv. sér., T. XXXV.] Novembre 1858.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 140.

téressante question, sans avoir connaissance des résultats auxquels M. Friedel était arrivé, étend ces résultats en complétant la série des corps qui se rattachent au butyral et à la butyrone. Ayant traité par le bisulfite de soude le produit brut obtenu dans la distillation sèche du butyrate de chaux, il en a séparé le butyral et la butyrone, du moins en grande partie ; il est resté un liquide jaune oléagineux dont on a pu séparer par la distillation trois produits, savoir : 1° de la butyrone, 2° un liquide bouillant à 180°, 3° un liquide bouillant à 222°.

Ces deux derniers produits sont de nouvelles acétones qui ont été désignées sous le nom de méthylbutyrone et de butylbutyrone.

La méthylbutyrone $C^{16}H^{16}O^2$ bout à 180° et possède à 16° une densité de 0,827. Le sodium s'y dissout à une douce chaleur avec dégagement d'hydrogène et formation d'une masse solide. L'acide nitrique concentré l'attaque vivement en la transformant en un acide gras oléagineux dont la combinaison barytique présente l'aspect et la composition de l'œnanthylate de baryte.

La butylbutyrone $C^{22}H^{22}O^2$ est un liquide légèrement coloré en jaune, se concrétant à + 12° en larges lames incolores, bouillant à 222° et possédant à + 20° une densité de 8,828. — L'acide nitrique l'attaque vivement et paraît la transformer en deux acides, l'acide œnanthylique et l'acide butyrique, qui n'ont pas pu être séparés l'un de l'autre.

D'après M. Limpricht, la constitution des deux combinaisons précédentes peut être exprimée par les formules :

$C^{14}H^{13}(C^2H^3)O^2$ méthylbutyrone.
$C^{14}H^{13}(C^8H^9)O^2$ butylbutyrone.

Cependant l'auteur s'abstient avec raison de donner ces formules comme définitives, et pense qu'il faut demander à une étude plus complète des acétones des éclaircissements sur ce point encore obscur de la théorie. En attendant, il donne dans le tableau suivant la nomenclature de tous les produits qui se rattachent au butyral et à la butyrone.

		Points d'ébullition.
Butyral	$C^8H^8O^2$	5°
Méthylbutyral } (1)	$C^{10}H^{10}O^2[C^8H^7(C^2H^3)O^2]$	
Ethylbutyral } (1)	$C^{12}A^{12}O^2[C^8A^7(C^4H^5)O^2]$	
Propylbutyral ou butyrone	$C^{14}H^{14}O^2[C^8H^7(C^8H^7)O^2]$	144°
Méthylbutyrone (méthyl-œnanthol)	$C^{16}H^{16}O^2[C^{14}H^{13}(C^2H^3)O^2]$	180°
Ethylbutyrone (éthyl-œnanthol)	$C^{18}H^{18}O^2[C^{14}H^{13}(C^4H^5)O^2]$	
Propylbutyrone (propyl-œnanthol)	$C^{20}H^{20}O^2[C^{14}H^{13}(C^6H^7)O^2]$	
Butylbutyrone (butyl-œnanthol)	$C^{22}H^{22}O^2[C^{14}H^{13}(C^8H^9)O^2]$	222°

(1) Ces deux combinaisons ont été récemment décrites par M. Friedel, sous le nom de méthylbutyryl et d'éthylbutyryle (*loco citato*). A. W.

Sur l'acétone œnanthylique, par **MM. Von USLAR et SEEKAMP** (1).

Cette acétone a été préparée par la distillation sèche de l'œnanthylate de chaux. Le liquide obtenu dans cette opération a été purifié par la distillation fractionnée. On a recueilli à part le produit qui a passé au-dessus de 245°. C'est un liquide qui se solidifie dans le récipient. On a fait cristalliser le produit solide à plusieurs reprises dans l'alcool, et on a achevé de le purifier en le distillant de nouveau.

L'acétone œnanthylique cristallise en larges lames incolores, fusibles à + 30°. Fondue, elle se solidifie de nouveau à 29°,5. Elle bout à 264° (toutes corrections faites). Sa densité à + 30° est de 0,825. Sa composition est représentée par la formule $C^{26}H^{26}O^2$.

On connaît sous les noms de caprone $C^{22}H^{22}O^2$ (Brazier et Gossleth) et de caprylone $C^{30}H^{30}O^2$ (Guckelberger) deux produits bouillant, le premier à 165°, le second à 178°, et qu'on a rangés jusqu'ici dans la série des acétones. Les auteurs pensent avec raison que ces points d'ébullition présentent de grandes anomalies, si on les compare aux points d'ébullition des autres acétones, et en particulier à ceux de la valérone $C^{18}H^{18}O^2$ (166°) et de l'œnanthylone $C^{26}H^{26}O^2$ (264°). Ils concluent que les deux acétones dont il s'agit n'ont pas encore été obtenues à l'état de pureté.

Action de l'ammoniaque sur le chlorobenzol, par **M. A. ENGELHARDT** (2).

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps à lui-même un mélange de chlorobenzol $C^{14}H^6Cl^2$ avec vingt fois son volume d'ammoniaque, il se forme, d'après l'auteur, de l'hydrobenzamide et du sel ammoniac

$$3C^{14}H^6Cl^2 + 8AzH^3 = Az^2(C^{14}H^6)^3 + 6AzH^4Cl.$$

On voit que le chlorobenzol se comporte, dans cette réaction, comme l'essence d'amandes amères $C^{14}H^6O^2$, dont il dérive par substitution, et que les choses se passent comme si ces deux composés renfermaient l'un et l'autre le radical diatomique $C^{14}H^{6''}$, qui passe dans l'hydrobenzamide

$$Az^2\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{6''} \\ C^{14}H^{6''} \\ C^{14}H^{6''} \end{matrix}\right.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 179. [Nouv. sér., T. XXXII.] Novembre 1858.

(2) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, N° 392. — *Journal für praktische Chemie*, p. 375. 1858. N° 22.

Sur la créosote du goudron de hêtre et sur les produits de distillation de la résine de gaïac, par M. H. HLASIWETZ (1).

M. Hlasiwetz a étudié avec M. L. Barth des combinaisons cristallisées de la créosote qui lui paraissent propres à établir la véritable formule de ce corps.

Il a trouvé le point de départ de son travail dans les combinaisons que forme la créosote avec la potasse ; celles-ci sont au nombre de deux et s'obtiennent facilement lorsqu'on opère de la manière suivante :

Sel acide de potasse. La créosote est introduite dans une cornue tubulée, remplie d'hydrogène sec et chauffée au bain-marie. On ajoute peu à peu des fragments de potassium, en prenant soin que la température de la créosote ne s'élève pas à plus de 90° : au commencement, l'action est assez vive; il se dégage de l'hydrogène, on s'arrête lorsque le dégagement de ce gaz se ralentit beaucoup. Si on laisse la cornue se refroidir, son contenu se prend en une masse jaunâtre résineuse, qui se colore à l'air et attire l'humidité. Cette masse est soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans l'huile de naphte. Pour l'obtenir à l'état cristallisé, le meilleur dissolvant est l'éther; mais en opérant la dissolution en présence de l'air, on perdrait beaucoup de substance.

Pour éviter cet inconvénient, on a mis un flacon à deux tubulures, renfermant de l'éther, en communication d'un côté avec la cornue, de l'autre avec l'extrémité inférieure d'un réfrigérant de Liebig. Le courant d'hydrogène qui a balayé la cornue a enlevé aussi l'air du flacon. Lorsque l'action du potassium est achevée et pendant que le liquide est encore chaud, on fait couler ce dernier dans le flacon. Sa température élevée détermine l'ébullition de l'éther, qui se condense dans le réfrigérant et reflue dans le flacon. La combinaison de créosote et de potassium se dissout dans l'éther bouillant et se prend en bouillie cristalline lorsqu'on entoure le flacon d'un mélange réfrigérant. Cette bouillie est reçue sur un linge, exprimée avec les mains, puis fortement pressée entre des doubles de papier joseph, lavée de nouveau à l'éther absolu et exprimée. Ainsi purifié, le sel est parfaitement blanc et se conserve sans altération. Si l'on n'a pas eu soin de bien le laver à l'éther, il se colore et se décompose. On peut l'obtenir en belles aiguilles blanches en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu. Il se dissout dans l'eau en se décomposant partiellement; l'addition d'un acide achève la décomposition et sépare du composé l'huile qu'il renferme.

(1) *Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissensch.*, T. XXX. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 1. 1858. Nos 17 et 18.

Le sel cristallin contient de l'eau, qui s'en dégage dans un courant d'hydrogène à 80°; la détermination exacte de l'eau de cristallisation est difficile, parce que le corps se décompose un peu avant son entière dessiccation.

La composition du sel hydraté est :

$$C^{32}(H^{19}K)O^8 + 2Aq,$$

et celle du sel sec :

$$C^{32}(H^{19}K)O^8 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^{16}H^9KO^4 \\ C^{16}H^{10}O^4 \end{matrix}\right\}$$

Sel neutre de potasse. On l'obtient en faisant agir une partie d'hydrate de potasse sur deux parties de créosote, à la température de 130°, dans l'appareil décrit plus haut et avec les mêmes précautions. Il se forme deux couches, dont la supérieure seule est versée dans l'éther. Si l'on chauffe à une température plus élevée, la réaction devient tumultueuse, et le contenu de la cornue déborde facilement. En employant une grande cornue, il y a avantage à élever la température, parce qu'on obtient une quantité plus grande de sel.

Le composé dont il s'agit se produit aussi dans l'action du potassium sur la créosote, lorsqu'on chauffe la cornue jusqu'à 130 ou 140°, en ajoutant du potassium jusqu'à refus. On l'obtient également en aiguilles cristallines, lorsqu'on mélange une solution alcoolique concentrée de potasse avec de la créosote dissoute dans moitié de son volume d'éther.

Ce sel a pour composition $C^{16}H^9KO^6,4HO$, et desséché $C^{16}H^9KO^4$.

Il ressemble beaucoup au précédent et possède à peu près la même solubilité dans l'alcool et dans l'éther.

Il se dissout dans l'eau sans décomposition, et cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles feutrées.

Sels de soude. Le sodium et l'hydrate de soude agissent sur la créosote comme le potassium et l'hydrate de potasse; mais les combinaisons formées sont incristallisables. Une solution éthérée du sel de soude, étant additionnée de potasse alcoolique concentrée, se prend en une masse cristalline formée par le sel neutre de potasse.

Sel de baryte. Les cristaux de baryte caustique se dissolvent dans la créosote, comme l'hydrate de potasse et de soude, en donnant naissance au corps cristallisable $C^{16}H^9BaO^4$.

Sel de plomb. La solution du sel neutre de potasse donne, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc volumineux, qui se décompose par un lavage prolongé et présente difficilement une composition constante. Les chiffres de l'analyse se rapprochent de ceux qui correspondent à la formule (douteuse) :

$$2(C^{16}H^9PbO^4) + PbO + 2Aq.$$

Combinaison éthylée. En faisant agir l'iodure d'éthyle sur le sel neutre de potasse, dans des tubes scellés, à la température de l'ébullition de l'eau, on obtient une huile d'une odeur aromatique faible, très-réfringente, et qui offre la composition :

$$C^{16}(H^{9}C^{4}H^{5})O^{4}.$$

En ajoutant successivement de petites quantités de sel de potasse sec à du chlorure de benzoyle, en lavant avec une solution étendue de soude, et en distillant le produit, on a obtenu une huile pesante, dans laquelle on a vu bientôt se former des cristaux qui paraissent être de l'acide benzoïque. Cette combinaison et la précédente, dissoutes dans très-peu d'éther, donnent, avec une solution alcoolique concentrée de potasse, des cristaux de sel neutre de potasse.

Substance oléagineuse séparée des sels précédents. L'huile séparée du sel neutre de potasse par de l'acide sulfurique étendu, ou de l'acide oxalique, lavée à l'eau, séchée par un courant d'hydrogène (et non par le chlorure de calcium, qu'elle dissout en quantité notable), passe en grande partie à la distillation à 219°. La portion distillée à cette température est incolore, très-réfringente, d'une fluidité analogue à celle de la créosote, d'une odeur agréable et d'une saveur aromatique brûlante. On peut la conserver longtemps sans altération, mais elle se décompose un peu par la distillation en présence de l'air. Sa densité à 13° C. est de 1,0894.

Elle n'est pas plus soluble dans l'eau que la créosote, et est miscible en toute proportion à l'alcool, à l'éther, à l'acide acétique cristallisable et aux solutions alcooliques. Elle réduit à chaud les sels d'argent en miroir. Avec les bisulfites alcalins, elle jaunit sans former de combinaison.

Agitée avec l'ammoniaque aqueuse concentrée, elle donne naissance à une bouillie de cristaux peu solubles dans l'eau froide. Cette combinaison est peu stable et dégage de l'ammoniaque dès qu'elle est séparée de son eau mère; cependant elle paraît correspondre au sel acide de potasse. On l'obtient aussi par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur l'huile.

L'huile en question se mélange avec la phénylamine sans former de composé cristallin.

Sa solution aqueuse coagule une solution filtrée d'albumine, quoique moins rapidement que ne le fait la solution de créosote.

Dissoute dans l'alcool et additionnée d'une solution alcoolique de perchlorure de fer, l'huile donne lieu à une belle coloration verte. La créosote offre la même réaction.

L'hydrate de potasse s'y dissout, et le mélange se prend par le refroidissement en une masse cristalline rayonnée. L'action de l'acide azotique est très-vive et donne lieu à la formation d'acide oxalique.

Lorsqu'on fait bouillir quelques gouttes du corps oléagineux dont il s'agit avec de l'acide sulfurique étendu; le liquide prend une belle couleur rouge cerise ou violette.

La formule à laquelle on est conduit par les analyses et la densité de vapeur est :

$$C^{16}H^{10}O^{4}.$$

Le brome agit très-énergiquement sur ce corps; en ajoutant un excès de brome à de petites quantités de l'huile, il se forme en peu de temps des cristaux insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'éther et dans l'alcool; pour les faire recristalliser, le meilleur dissolvant est l'acide acétique concentré chaud; ils s'en séparent en longues aiguilles blanches renfermant :

$$C^{32}(H^{15}Br^{3})O^{8}.$$

Nous ferons remarquer que ce corps bromé, quoique cristallisé, pourrait bien être un mélange de deux corps isomorphes $C^{16}(H^{8}Br^{2})O^{4}$ et $C^{16}(H^{7}Br^{3})O^{4}$. Il serait singulier que l'action du brome produisît le doublement de la molécule $C^{16}H^{10}O^{4}$.

Par l'action d'un excès de chlore sur la substance oléagineuse, il se forme le corps $C^{16}(H^{7}Cl^{3})O^{4}$, qui cristallise comme le précédent dans l'acide acétique.

Les propriétés du corps $C^{16}H^{10}O^{4}$ extrait de la créosote se rapprochant beaucoup de celles de l'*hydrure de gaïacyle*, substance que M. H. Deville a découverte parmi les produits de la distillation sèche de la résine de gaïac, il était naturel d'étudier ces deux composés comparativement. M. Hlasiwetz a purifié l'hydrure de gaïacyle en le traitant par l'ammoniaque, avec laquelle il donne une combinaison cristallisée, puis en décomposant ce corps par la potasse alcoolique. Le sel de potasse obtenu s'est trouvé répondre au sel acide $C^{32}H^{19}KO^{8} + 4Aq$ ou au sel neutre $C^{16}H^{9}KO^{4} + 4Aq$, suivant la quantité de potasse employée. Décomposés par l'acide sulfurique faible ou par l'acide oxalique, ces sels ont fourni une huile tout à fait semblable à celle provenant de la créosote, mais commençant à bouillir déjà à 203°. En recueillant séparément et analysant les portions bouillant de 205 à 210°, de 216 à 218° et de 219 à 220°, M. Hlasiwetz est arrivé à la conclusion que l'huile brute obtenue par la distillation de la résine de gaïac renferme deux produits homologues : le corps $C^{16}H^{10}O^{4}$, auquel il propose d'appliquer le nom de créosote, et l'hydrure de gaïacyle $C^{14}H^{8}O^{4}$ de MM. Pelletier et Deville.

Ces deux composés sont eux-mêmes homologues du furfurol $C^{10}H^4O^4$, qui, comme on sait, se produit aussi dans les distillations sèches.

L'auteur admet que la créosote du goudron de hêtre constitue probablement une combinaison du corps $C^{16}H^{10}O^4$ qu'il a isolé, avec un radical hydrocarboné. Il nous semble difficile de considérer la créosote brute comme une combinaison, et d'après le travail même de M. Hlasiwetz, elle paraît être un simple mélange, dont il a su fort bien isoler l'une des parties constituantes principales.

Il nous semble qu'on donne une explication satisfaisante des faits connus et notamment des divergences qu'offrent les analyses de créosote faites par divers auteurs, en admettant que cette substance est un mélange du corps $C^{16}H^{10}O^4$ avec des quantités variables d'un hydrogène carboné, bouillant à la même température que ce corps oxygéné. Quant à la créosote retirée du goudron de houille, elle paraît renfermer, d'après MM. Williamson et Fairlie, un homologue de l'alcool phénylique, savoir l'alcool cressylique $C^{14}H^8O^2$.

Un autre produit de la distillation sèche de la résine de gaïac, le gaïol, a été étudié, sous la direction de M. Hlasiwetz, par M. H de Gilm. Après plusieurs distillations et une rectification sur la chaux vive, on a obtenu un liquide bouillant à 118°, d'une odeur forte, analogue à celle de l'essence d'amandes amères. Une lessive de potasse n'exerce aucune action sur ce liquide à froid; à chaud il se colore en jaune. L'ammoniaque ne le dissout pas; les bisulfites alcalins ne s'y combinent pas. Une solution alcoolique de perchlorure de fer ne le colore pas lorsqu'il ne renferme pas de créosote.

L'acide chromique l'oxyde avec production d'acide acétique. L'acide azotique le transforme en acide oxalique.

Avec de l'hydrate de potasse pulvérisé il ne donne pas d'acide angélique, ce qui devrait avoir lieu si c'était l'hydrure d'angélyle ; mais il se forme un produit dont l'étude n'est pas encore achevée.

La composition du gaïol est représentée par la formule $C^{10}H^8O^2$.

Une troisième substance, signalée par MM. Pelletier et Deville parmi les produits de la distillation de la résine de gaïac, est la pyrogaïacine; cette substance, analysée par M. Nachbaur, a donné des chiffres qui répondent à la formule $C^{38}H^{22}O^6$.

M. Knop avait supposé, d'après la formule $C^{14}H^7O^2$ ou $C^{28}H^{14}O^4$, donnée par M. Ebermayer, que la pyrogaïacine pourrrait être le composé phénique de l'hydrure de gaïacyle.

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^9O^4 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}\right\}$$

L'expérience n'a pas donné raison à cette hypothèse. Le chlorure de phényle et le sel $C^{16}H^{9}KO^{4}$ donnent, en réagissant l'un sur l'autre, une huile d'une odeur aromatique et non pas une combinaison cristallisée.

Nouveaux faits concernant l'histoire de la fermentation alcoolique, par M. PASTEUR (1).

M. Pasteur communique en ces termes, dans une lettre adressée à M. Dumas, la suite de ses importantes recherches sur la fermentation alcoolique :

« Tous les chimistes admettent que, dans la fermentation alcoolique, une partie de la levûre se détruit et donne naissance à de l'ammoniaque. M. Liebig s'autorise de ce fait pour asseoir son opinion sur la véritable cause de la fermentation. En étudiant cette question avec tous les soins qu'elle mérite, à l'aide des méthodes si précises que M. Boussingault a appliquées au dosage de très-petites quantités d'ammoniaque, j'ai reconnu, contrairement à l'assertion que je viens de rappeler, que non-seulement il ne se formait pas d'ammoniaque dans la fermentation alcoolique, mais que la très-faible proportion de ce corps qui existe accidentellement à l'origine dans les liqueurs disparaissait pendant l'opération. Cette dernière circonstance me surprit, et comme l'ammoniaque accidentelle de la liqueur primitive était en quantité très-minime, j'en ajoutai directement, afin de mieux étudier le phénomène. Je vis que l'ammoniaque ajoutée à l'état de sel d'ammoniaque pouvait disparaître également, et ne retrouvant pas l'azote de cette ammoniaque ajoutée parmi les divers produits de la fermentation, je cherchai naturellement si l'ammoniaque n'avait pas servi à former de la levûre.

« C'est ainsi que je fus conduit aux résultats suivants, qui montrent toute la puissance d'organisation de la levûre et qui mettront fin, ce me semble, aux discussions sur sa nature.

« Dans une solution de sucre pur je place d'une part un sel d'ammoniaque, par exemple du tartrate d'ammoniaque, d'autre part la matière minérale qui entre dans la composition de la levûre de bière, puis une quantité pour ainsi dire impondérable de globules de levûre fraîche. Chose remarquable, les globules semés dans ces conditions se développent, se multiplient et le sucre fermente, tandis que la matière minérale se dissout peu à peu et que l'ammoniaque disparaît. En d'autres termes, l'ammoniaque se transforme dans la matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 1001. Décembre 1858.

que les phosphates donnent aux globules nouveaux leurs principes minéraux. Quant au carbone, il est évidemment fourni par le sucre.

« Vient-on à supprimer dans la composition du milieu soit la matière minérale, soit le sel d'ammoniaque, soit ces deux principes à la fois, les globules semés ne se multiplient pas du tout, et il ne se manifeste aucun mouvement de fermentation. On peut se servir de sels d'ammoniaque à acides minéraux ou organiques. Les phosphates peuvent être empruntés aux cendres de la levûre ordinaire ou à des précipités ayant une origine purement minérale. Le phosphate double de magnésie et d'ammoniaque peut servir et comme source de matière minérale de la levûre et comme source de matière allbuminoïde. Cependant on observe des différences d'énergie très-sensibles dans la levûre formée, suivant qu'on lui donne un aliment plus ou moins bien approprié à sa véritable nature. »

Sur les combinaisons du sucre avec la chaux, par M. EUGÈNE PELIGOT (1).

On sait que lorsqu'on chauffe une solution de sucrate de chaux, elle se trouble et finit même par se coaguler entièrement, et que si on laisse refroidir le vase où s'est opéré le dépôt, celui-ci se redissout et le liquide reprend sa limpidité et sa transparence primitives.

On en avait conclu que le sucrate de chaux était plus soluble à froid qu'à chaud. M. Peligot a repris l'étude de ce phénomène, et a vu que le sucrate précipité présentait des propriétés et une composition entièrement différentes de celles du sucrate dissous.

On prépare le sucrate insoluble à l'état de pureté en portant à l'ébullition une solution de chaux dans l'eau sucrée et en filtrant la liqueur sur un entonnoir métallique à double paroi, dont la cavité intermédiaire est remplie d'eau bouillante.

Le sucrate ainsi obtenu est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, car il faut au moins 200 parties d'eau pour en dissoudre une partie; il est au contraire très-soluble dans l'eau sucrée.

L'analyse de ce sel, lavé et desséché à 110°, conduit à la formule :

$$3CaO,C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Par conséquent si une dissolution de chaux dans l'eau sucrée se trouble sous l'influence de la chaleur, cela ne tient pas à ce que le sucrate est moins soluble à chaud qu'à froid, mais à ce qu'il se précipite un sel tribasique, presque insoluble dans l'eau et soluble dans l'eau sucrée.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LV, p. 337. Décembre 1858.

S'il en est ainsi, du sucre doit devenir libre dans la liqueur ; c'est en effet ce que M. Peligot a parfaitement constaté.

La redissolution du précipité dans le liquide où il s'est formé s'explique naturellement par la solubilité du sucrate tribasique dans l'eau sucrée.

On avait admis jusqu'à ce jour, d'après les expériences de Soubeiran, que toutes les fois que la chaux en excès est mise en présence de l'eau sucrée il se forme un composé unique dont la formule est :

$$3CaO,2C^{12}H^{11}O^{11};$$

il n'en est rien, et la quantité de chaux dissoute dans l'eau sucrée est proportionnelle à la densité de ce liquide. (On trouvera dans le mémoire de M. Peligot un tableau contenant les densités des liquides sucrés correspondant à un poids déterminé de sucre et de chaux dissous et les densités des sucrates produits.)

Puisque l'action de la chaleur sur un sucrate soluble quelconque donne naissance au sucrate insoluble :

$$3CaO,C^{12}H^{11}O^{11},$$

la quantité de sucre qui devient libre dans la liqueur doit varier avec la proportion de chaux dissoute; c'est en effet ce que l'expérience confirme de tous points. En résumé, il existe un sucrate soluble $CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$, et c'est le seul composé soluble défini; une fois produit, il peut dissoudre une nouvelle quantité de base, quantité d'autant plus grande que le liquide sucré est plus concentré.

Ces solutions, chauffées, se détruisent; il en résulte du sucre libre qui reste dissous et un sucrate insoluble $3CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$ qui se précipite.

Sur l'hématoxyline, par M. O. HESSE (1).

L'hématoxyline s'obtient parfaitement incolore, en beaux cristaux, lorsqu'on la fait cristalliser dans de l'eau additionnée d'un peu de sulfate de soude ou d'ammoniaque.

Les analyses de M. Hesse s'accordent très-bien avec la formule proposée par M. Gerhardt :

$$[C^{32}H^{14}O^{12} + 6HO].$$

Dans certaines conditions, par exemple lorsqu'on verse une solution saturée à chaud dans un vase froid renfermant du sulfate d'ammoniaque, on obtient des cristaux ne renfermant que deux équivalents d'eau.

La potasse, le carbonate de soude, la levure de bière, l'émulsine,

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 218. Nos 19 et 20. 1858.

l'acide chlorhydrique, n'exercent que peu d'action sur l'hématoxyline.

Elle réduit la liqueur de Fehling et dévie le plan de polarisation à droite. 1 gramme de $C^{32}H^{14}O^{12}$ dissous dans 100 grammes d'eau, dans un tube de 200 millimètres, dévie le plan de polarisation de 1°,85 en moyenne.

L'hématoxyline se dissout dans une solution saturée de borax plus facilement que dans l'eau et lui donne une légère réaction acide sur le tournesol. De cette solution le borax n'est plus précipitable par l'alcool.

Une addition d'acide chlorhydrique, d'acide acétique ou d'acide sulfurique fait prendre la solution en masse cristallisée, qui se transforme après quelques heures en cristaux grenus $C^{32}H^{14}O^{12} + 2HO$.

Le chlorure de sodium et le chlorure de potassium, le chlorhydrate d'ammoniaque, le ferrocyanure de potassium, le sulfite acide d'ammoniaque, précipitent la solution d'hématoxyline dans le borax en masse blanche amorphe.

L'hyposulfite de soude dissout beaucoup d'hématoxyline à chaud, avec une coloration pourpre. Par le refroidissement, il se sépare de l'hématoxyline amorphe, un peu colorée.

Le chlorure de sodium la dissout peu, le chlorure de barium plus facilement, et le phosphate de soude $\left.\begin{matrix}(NaO)^2\\HO\end{matrix}\right\}PhO^3$ en grande quantité.

Sur la matière âcre de la renoncule (*Ranunculus sceleratus*), par M. O. L. ERDMANN (1).

En exprimant des plantes de renoncule et en achevant d'extraire par l'eau les substances solubles, puis distillant la liqueur ainsi obtenue, on recueille un liquide limpide, d'une odeur désagréable et d'un goût âcre. Ce liquide, abandonné à lui-même, que ce soit à l'air ou dans des flacons bien bouchés, laisse déposer peu à peu une substance blanche amorphe, qui est de l'acide anémonique. Cet acide ne se trouve pas tout formé dans la plante, car il ne passe pas à la distillation lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau,

En agitant le liquide avec de l'éther, séparant la couche d'éther et la laissant évaporer rapidement, on a obtenu une huile jaune, plus dense que l'eau, d'une odeur piquante, irritant violemment les yeux, et qui par son contact avec la peau détermine des effets vésicants très-prononcés. Cette huile se montre indifférente au papier de tournesol; elle ne renferme pas de soufre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 209. 1858. Nos 19 et 20.

Elle se transforme à la longue en une masse blanche cornée, et perd son odeur. En pulvérisant cette masse et en la traitant par l'alcool ou par le chloroforme, on en a extrait de l'anémonine, et il est resté de l'acide anémonique.

La matière âcre de la renoncule paraît donc être une huile volatile qui se transforme facilement en acide anémonique et en anémonine.

Sur la réduction de la nitrobenzine par l'éthylate de soude, par **MM. BÉCHAMP et SAINT-PIERRE** (1).

On sait que la nitrobenzine, soumise à l'action d'une dissolution alcoolique de potasse, fournit de l'azobenzide, de l'azoxybenzide, de l'aniline et de l'acide oxalique.

La potasse et la nitrobenzine n'interviennent pas seules pour former ces produits, et l'alcool est lui-même décomposé ; c'était vraisemblable, et c'est ce qu'ont parfaitement prouvé les auteurs de ce travail, en pesant d'une part l'éthylate de soude avec lequel ils attaquent la nitrobenzine, en déterminant d'autre part, après l'expérience, la quantité d'alcool qui reste, et dont le poids a été comparé à celui de l'alcool que l'éthylate a fourni par sa décomposition.

Sur l'oxalane, par **M. J. DE LIEBIG** (2).

Sous le nom d'oxalane, MM. Rosing et Schischkoff ont décrit récemment un corps qui se forme par l'action du cyanure d'ammonium sur l'alloxane, et dont ils représentent la composition par la formule :

$$C^{30}H^{26}Az^{14}O^{30}.$$

M. Liebig, qui connaissait l'existence de ce corps, recommande de se servir de la réaction qui lui donne naissance comme d'un moyen de découvrir l'alloxane dans les liquides de l'économie animale. Il communique en même temps des analyses d'oxalane qui renfermerait, d'après les dosages exécutés par M. Thiel, 32,56 — 32,38 — 32,43 % d'azote. MM. Rosing et Schischkoff n'en avaient trouvé que 30,29 — 30,08 %.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 924. Décembre 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 126. [Nouv. sér., T. XXXII.] Octobre 1858.

Recherches chimiques sur les cendres des différentes parties du Primula farinosa, par M. WITTSTEIN (1).

Les racines du *primula farinosa* ont donné 15,09 % de cendres ; les feuilles en ont laissé 13,88 %; les tiges, 7,79 %, et les fleurs 7 %.

Voici la composition de ces cendres :

	RACINES.	FEUILLES.	TIGES.	FLEURS.	PLANTE ENTIÈRE.
Potasse	2,126	17,098	26,625	27,302	22,241
Soude	17,862	7,409	6,855	3,899	7,677
Chaux	21,898	21,837	17,863	11,940	17,938
Magnésie	4,062	10,454	7,998	8,707	8,207
Alumine	1,617	0,955	0,539	1,145	0,832
Oxyde de fer	1,050	0,853	0,131	0,539	0,429
Oxyde manganoso-manganiq.	1,918	—	—	—	0,198
Chlore	3,026	9,329	9,116	5,287	7,988
Acide sulfurique	2,280	5.006	1,310	5,458	2,775
Acide phosphorique	3,277	3,783	6,682	8,412	5,979
Silice	25,534	8,048	5,106	10,789	8,638
Acide carbonique	15,350	15,228	18,275	16,522	17,098
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Le tableau suivant montre la répartition des éléments contenus dans 100 parties des cendres de la plante entière, entre les différentes parties de cette plante :

	POTASSE.	SOUDE.	CHAUX.	MAGNÉSIE.	ALUMINE.	OXYDE DE FER.	OXYDE MANGANOSO-MANGANIQUE	CHLORE.	ACIDE SULFURIQUE.	ACIDE PHOSPHORIQ.	SILICE.	ACIDE CARBONIQUE
Les racines renferment	0,220	1,839	2,256	0,419	0,175	0,103	0,198	0.313	0,236	0,338	2,629	1,528
Les feuilles	3,551	1,539	4,536	2,171	0,198	0,177	—	1,935	1,040	0,788	1,671	3,163
Les tiges...	14,544	3,744	9,433	4,366	0,294	0,071	—	4,981	0,715	3,646	2,788	9,981
Les fleurs..	3,926	0,555	1,713	1,251	0,165	0,078	—	0,759	0,784	3,207	1,550	2,372
Somme.. = 100	22,241	7,677	17,938	8,207	0,832	0,429	0,198	7,988	2,775	7,979	8,638	17,044

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 203. [Nouv. sér., T. XXXII.] Novembre 1858.

CHIMIE ANIMALE

Sur un lait de femme renfermant une quantité énorme de matière grasse, par **M. SCHLOSSBERGER** (1).

Le lait examiné par l'auteur provenait d'une femme dont le sein gauche était le siége d'une hypertrophie considérable. Ce lait offrait une couleur blanche et une consistance épaisse; il était sans odeur. La densité était de 0,98 à 0,99, à 15°, tandis que celle du lait ordinaire est comprise entre 1,02 à 1,046 d'après MM. Becquerel et Vernois. — Au microscope ce lait montrait l'apparence normale, à cela près que les globules étaient d'une abondance extrême. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

			Lait normal d'après MM. Becquerel et Vernois.
Eau	67,52	(à 120°)	89 — 87
Résidu solide	32,48		11 — 13
	100,00		
Eau	67,52		
Matières grasses	8,54		0,6 — 5,66
Lactine et matières extractives	0,75		2,5 — 5,9
Caséine	2,74		3,9
Sels	0,41		0,05 — 0,33

Le point de fusion de la matière grasse, séparée par l'éther, était situé à 33°, son point de solidification à 26°.

Sur la fibroïne et sur la substance de l'éponge marine, par **M. J. SCHLOSSBERGER** (2).

La matière azotée de l'éponge marine a été considérée comme identique avec la substance de la soie connue sous le nom de fibroïne. Ces deux corps présentent, d'après M. Crookewit, la même composition élémentaire. La découverte récente de deux dissolvants remarquables de la soie, l'oxyde de cuivre ammoniacal et l'oxyde de nickel ammoniacal, a fourni à l'auteur le moyen de vérifier l'assertion concernant l'identité de ces matières.

Ces deux réactifs n'exercent aucune action sur la matière de l'éponge, même lorsqu'elle a été débarrassée par l'acide chlorhydrique d'une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 64. [Nouv. sér., T. XXXII.] Octobre 1858.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 62. [Nouv. sér., T. XXXII.] Octobre 1858.

partie des matières minérales qu'elle renferme. La soie se dissolvant facilement dans les mêmes conditions, on en peut conclure que les deux matières ne sont pas identiques, à moins que les petites quantités d'iode, de soufre et de phosphore que M. Crookewit signale dans l'éponge ne constituent la cause des différences observées.

L'auteur termine en annonçant que les toiles de chenilles indigènes se comportent comme la soie vis-à-vis des réactifs dont il s'agit, et que les solutions des oxydes de cuivre et de nickel dans le *carbonate d'ammoniaque* sont sans action sur la soie.

Analyse de la bile du silure, par **M. SCHLOSSBERGER** (1).

Voici les résultats de l'analyse de la bile d'un silure de 45 kilog. qui a été pris l'été passé dans le lac de Constance. Ces résultats sont comparés à ceux qu'a obtenus M. Schlossberger, il y a quelque temps, dans l'analyse de la bile d'un python.

	Bile du silure.	Bile du python.
Eau	94,48	90,42
Résidu fixe	5,52	9,58
	100,00	100,00
Eau	94,48	90,42
Sels des acides de la bile	3,63	8,46
Matière grasse	0,23	0,03
Mucus et matière colorante	1,48	0,89

Les acides de la bile du python renfermaient 6,05 % de soufre, ceux de la bile du silure n'en contenaient que 5,12. Ce dernier fait vient à l'appui d'une conclusion formulée récemment par M. Scherer, savoir que la bile de poisson, dans laquelle prédomine l'acide choléique (taurocholique), renferme néanmoins une certaine quantité d'acide cholique (glycocholique).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 66. [Nouv. sér., T. XXXII.] Octobre 1858.

CHIMIE GÉNÉRALE

Mémoire sur les équivalents des corps simples par **M. DUMAS** (1).

On sait que M. Dumas a fait voir, il y a quelque temps (2), que les équivalents de la famille de corps simples qui ont l'azote pour type, et ceux de la famille de corps simples qui se rangent avec le fluor, forment deux séries parallèles.

Il serait à désirer que l'on pût soumettre tous les corps simples à des comparaisons de cette nature ; mais on est loin de connaître encore la vraie distribution de tous ces corps en familles naturelles. En ce qui concerne les métaux, M. Dumas fait observer que ceux d'entre eux qui ont pu être rapprochés sans incertitude en familles naturelles se ressemblent par la manière d'être et les affections de leurs chlorures, ainsi que par la composition en volume et le mode de condensation de ces composés. Il regarde comme probable qu'une étude attentive de ces corps, la comparaison de leurs formes cristallines et de leurs densités de vapeur, rendront de grands services aux chimistes, lorsqu'il s'agira de grouper les métaux en familles naturelles.

Cette étude étant loin d'être complète dans l'état actuel de la science, M. Dumas a dû se borner à considérer les équivalents des corps simples qui constituent actuellement des groupes naturels bien constatés.

En rapprochant les résultats obtenus à leur égard de ceux que donne la comparaison de deux familles naturelles de radicaux de la chimie organique, tels que les ammoniums et les éthyliums, on trouve qu'il existe entre eux la plus profonde analogie.

On a en effet :

Fluor	19	Chlore	35.5	Brome	80	Iode	127	différence 5							
Azote	14	Phosphore	31	Arsenic	75	Antimoine	122								
Magnésium	12,25	Calcium	20	Strontium	43,75	Barium	68,5	Plomb	103,5	différence 4					
Oxygène	8	Soufre	16	Sélénium	39,75	Tellure	64,5	Osm.	95,5						
Ammonium	18	Méthylamm.	32	Ethylamm.	46	Prophylamm.	60	différence 3							
Méthylium	15	Ethylium	29	Propylium	43	Butylium	57								

Les radicaux de la chimie minérale, de même que les radicaux de la chimie organique, étant rangés, quant aux poids de leurs équiva-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 1027. Décembre 1858.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 1.

lents, sur une même droite pour une même famille, se rangent sur des droites parallèles pour deux familles comparables.

Cette analogie entre les radicaux simples de la chimie minérale et es radicaux organiques, se révèle non-seulement par la comparaison de leurs équivalents, mais encore par l'examen de leurs propriétés tant physiques que chimiques.

Quand on passe du fluor au chlore, du chlore au brome, puis à l'iode, les points de fusion et d'ébullition croissent en même temps que les poids atomiques, et inversement, les aptitudes à la combinaison et la stabilité des composés semblent décroître. C'est précisément ce que l'on constate dans l'étude des séries organiques : ne voit-on pas, en passant de l'esprit de bois à l'alcool et de l'alcool aux alcools supérieurs, l'équivalent s'élever, l'aptitude à la combinaison et la stabilité des composés décroître, le point d'ébullition monter ?

La considération d'analogies aussi étroites peut donc jeter quelque doute sur l'idée de la simplicité des radicaux de la chimie minérale, et tout en gardant une juste réserve, et en conservant à ces substances le nom de corps simples, il n'est pas extraordinaire de supposer qu'un temps viendra où ces prétendus corps simples seront dédoublés comme on a dédoublé la potasse, la soude, la baryte, la chaux, l'alumine, la silice, que Lavoisier avait prévu être des corps composés, mais qu'en raison de l'impossibilité où l'on était d'en opérer la décomposition, il avait dû ranger parmi les substances simples.

Après avoir émis ces considérations générales, M. Dumas formule en ces termes la définition du mot *corps simple :*

« Les chimistes reconnaissent qu'un corps est simple, ou plutôt qu'ils ont affaire à un radical non décomposable, à ces trois signes :

1° Qu'il résiste aux agents physiques ;

2° Qu'il résiste aux forces chimiques ;

3° Qu'il est apte à se combiner, sans perdre de son poids, avec les corps simples ou radicaux déjà connus.

« On peut affirmer, dès lors, que toute recherche tendant à reconnaître si les radicaux ou corps simples ainsi définis résistent à l'application des forces chimiques, et surtout à celle des forces physiques, est sans objet, puisqu'on est convenu de ne les appeler *simples* qu'autant qu'ils jouissent de ces propriétés.

« Il n'est pas plus nécessaire d'apprendre aux chimistes que les corps qu'ils ne peuvent pas décomposer ne se décomposent pas, qu'il ne le

serait de leur apprendre que les corps composés se décomposent : ce sont deux vérités du même ordre.

« Les chimistes ont poussé, en effet, l'analyse aussi loin que le permettait la puissance des forces dont ils disposent, ou l'énergie des réactions dont les formules leur sont connues.

« Ils ont fait mieux encore, car ils ont ramené, par cette analyse, tous les corps de la nature à se réduire à certains corps métalliques ou non métalliques, montrant, par des caractères communs incontestables et par une affinité mutuelle énergique, qu'ils sont tous des radicaux du même ordre.

« Lorsque, dans cette situation, il apparaît une raison de douter que ces radicaux soient des corps simples, et que la chimie ait dit son dernier mot à leur sujet, faut-il recommencer cette suite de démonstrations parfaitement acquises qui prouvent qu'on n'a pas pu jusqu'ici les décomposer ? Je ne le pense pas. Les manipulations réitérées des laboratoires de la science et de l'industrie, depuis un siècle, n'ont pu laisser à ce sujet aucun nuage dans les esprits. Il n'est pas question de revenir sur le passé ; ce qu'il nous lègue, tout le monde le tient pour vrai et suffisamment prouvé.

« Il est question d'envisager l'avenir et de voir s'il est possible de faire un pas de plus, mais un pas difficile, le plus difficile, à mon avis, que la science ait déjà tenté et qui exige autre chose dès lors que l'emploi de la chaleur ou l'application des forces électriques ordinaires, qu'on me permette de le dire.

« En effet, si la chimie est une science nouvelle, les phénomènes chimiques sont aussi anciens que le monde, et ces radicaux de la chimie minérale qu'il s'agirait de soumettre à une décomposition ultérieure, ce n'est pas d'hier que les hommes les connaissent. Leur existence se révèle dès les premiers temps historiques où déjà se révèle aussi en quelque sorte leur immutabilité. Lavoisier ne les a pas découverts, ils existaient; seulement il les a rangés à leur vraie place.

« Décomposer les radicaux de la chimie minérale serait donc une œuvre plus difficile que celle que Lavoisier eut le bonheur d'entreprendre et d'accomplir ; car ce serait mettre en évidence non-seulement des êtres nouveaux et inconnus comme on en découvre de temps en temps, mais des êtres d'une nature nouvelle et inconnue, dont notre esprit ne peut par aucune analogie se représenter les apparences ou les propriétés; ce serait porter l'analyse de la matière à un point que n'ont jamais atteint, à la connaissance de l'homme, ni les forces naturelles les plus énergiques, ni les combinaisons et les procédés de la science la plus

puissante ; ce serait mettre à profit des forces que nous ignorons ou des réactions que nul n'a enseignées.

« Il s'agit donc d'un de ces problèmes que la pensée humaine a besoin de méditer pendant des siècles, où plusieurs générations peuvent user leurs forces, et où l'analyse d'un Newton ne devient possible que lorsqu'elle a été préparée par les systèmes de plus d'un Copernic et l'empirisme de plus d'un Képler.

« Je me résume :

« Les composés que les trois règnes offrent à notre étude se réduisent par l'analyse à un certain nombre de radicaux susceptibles d'être classés en familles naturelles ;

« Les caractères de ces familles, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie minérale, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie organique, montrent d'incontestables analogies ;

« Mais les radicaux de la chimie minérale diffèrent des radicaux de la chimie organique, en ce sens que s'ils sont composés, ils jouissent du moins d'une stabilité telle que les forces connues sont incapables d'en opérer la décomposition ;

« Toutefois, cette analogie qui se révèle entre les radicaux de la chimie minérale et les radicaux de la chimie organique autorise certainement à se demander si les premiers, comme les seconds, ne sont pas des corps composés.

« Il est nécessaire d'ajouter, enfin, qu'elle ne donne aucune lumière sur les moyens d'opérer leur décomposition, et que si celle-ci se réalise jamais, ce sera par l'emploi de forces ou de réactions que nous ne soupçonnons même pas. »

Différence entre l'analyse immédiate des produits de l'organisation et l'analyse minérale, par **M. CHEVREUL** (1).

On sait que l'analyse immédiate organique présente de très-grandes difficultés, en raison de la facile altération des substances organisées et de l'extrême mobilité des éléments qui les constituent : dans des recherches de ce genre, il faut avoir soin de ne faire intervenir que des agents ou des réactifs incapables de troubler l'arrangement des molécules.

D'après le conseil de M. Chevreul, on fera d'abord usage des divers dissolvants, et on recourra ensuite à des corps plus énergiques, em-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 142. Janvier 1859.

ployés avec discrétion, de peur d'altérer le groupement des atomes. On peut mettre à profit, en particulier, la méthode connue sous le nom de méthode des *lavages successifs* ou celle des *cristallisations fractionnées*, dont M. Chevreul a fait connaître les principes, et dont il a tiré un parti si avantageux dans ses expériences classiques sur les acides volatils obtenus par la saponification du beurre.

Dans l'analyse des corps inorganiques, au contraire, on peut employer avec avantage, et toujours sans inconvénient, les forces et les corps les plus énergiques, parce que le but de l'analyse est de connaître la nature des corps simples et leurs proportions respectives. Cependant le procédé des lavages successifs peut être employé avec succès dans l'analyse inorganique. M. Chevreul pense que la nature complexe des anciens sels de cérium et d'yttria eût été reconnue beaucoup plus tôt si l'on avait appliqué cette méthode à la séparation de ces sels.

Application à la chimie de la théorie d'Ampère et d'Avogadro sur la constitution des corps gazeux, par **M. STANISLAS CANNIZARO** (1).

Les propriétés physiques des corps gazeux et les lois de Gay-Lussac relatives à la simplicité des rapports en volume qui régissent les combinaisons des gaz avaient suggéré à l'illustre Ampère une hypothèse sur la constitution des corps gazeux. M. Avogadro avait aussi présenté des vues semblables à ce sujet.

Cette théorie consiste à admettre *que les fluides élastiques, soit simples, soit composés, considérés dans les mêmes conditions, contiennent tous, sous le même volume, un même nombre d'atomes ou de molécules.*

« Cette théorie admise, il suffira de connaître les volumes à l'état de « gaz d'un corps composé et de ses composants, pour savoir combien « la molécule d'un corps composé contient de molécules ou de por- « tions de molécules des deux composants (2). »

Le résultat le plus immédiat de cette manière d'envisager la constitution des corps gazeux consiste à considérer les molécules de plusieurs corps simples comme étant susceptibles d'une division ultérieure.

L'auteur, en faisant remarquer que Berzelius a évité d'entrer dans ces considérations pour fixer les équivalents des corps simples, rappelle que M. Dumas, frappé des vues philosophiques d'Ampère, est

(1) Extrait du programme d'un cours de philosophie chimique fait à l'Université de Gênes, par M. S. Cannizaro.

(2) Lettre d'Ampère à M. le comte Berthollet. *Annales de Chimie*. Avril 1814.

souvent entré dans la voie tracée par cette théorie, dont il ne pouvait manquer de saisir toute la portée.

Avant de faire une application étendue de ce principe, M. Dumas s'était proposé d'examiner si les conséquences qu'on pouvait en déduire étaient constamment d'accord avec les considérations tirées de l'isomorphisme, des chaleurs spécifiques et de l'ensemble des analogies chimiques. On connaît la valeur des importants travaux de M. Dumas; néanmoins, cet illustre chimiste a été réservé dans ses conclusions, ne jugeant pas encore à cette époque les résultats assez nombreux. Quoi qu'il en soit, la science est redevable à M. Dumas de l'habitude, aujourd'hui prise par les chimistes, d'accorder une grande importance à la détermination de la densité des vapeurs des corps, pour s'éclairer sur la constitution de leurs molécules.

Les progrès rapides de la science semblent aujourd'hui donner gain de cause à la théorie d'Ampère. On peut dire que les réformes proposées par Gerhardt et par Laurent, dans les formules et notations chimiques, ne sont que le résultat de l'extension donnée à ces vues philosophiques.

Comme M. Dumas, Gerhardt a été conduit à considérer les molécules de l'hydrogène, du chlore, etc., comme étant susceptibles de division.

Le développement de ces idées a conduit Gerhardt à doubler la formule de l'acide carbonique, celle de l'éther; plus tard les importants travaux de M. Williamson sur les éthers, ceux de M. Frankland et de M. Wurtz sur les radicaux d'alcools, sont venus, on peut le dire, corroborer la justesse de ces vues.

Néanmoins Gerhardt semble avoir apporté quelques restrictions à ces principes, lorsqu'il avançait (1) qu'il y avait des molécules à 1, 2 et 4 volumes, comme il y en a à 1/2, 1/3, 1/4 de volume.

M. Gaudin, qui a présenté des vues sur la constitution des molécules, entre au contraire pleinement dans les vues d'Ampère.

Quelques difficultés ont arrêté Gerhardt et ceux qui se sont comme lui occupés des relations entre les équivalents et les volumes. Ainsi les densités de vapeur de l'acide sulfurique monohydraté, de quelques sels ammoniacaux, du perchlorure de phosphore, présentaient des anomalies. Il aurait fallu, pour concilier ces résultats avec la théorie de l'égalité de volume des équivalents, adopter des formules improbables et modifier les poids atomiques du chlore, de l'azote et du phosphore déduits d'autres considérations.

(1) *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1851, p. 146.

M. Cannizzaro croit être arrivé à prouver que dans l'état actuel de la science, la discussion des faits permet d'écarter toutes les objections faites à l'application de la théorie d'Avogadro et d'Ampère.

MM. Mitscherlich et Marignac ont reconnu qu'il y a des corps dont on ne peut déterminer la densité de vapeur, parce qu'ils se décomposent à une certaine température, pour se reconstituer ensuite par le refroidissement. C'est sur cette considération que M. Cannizzaro fonde l'explication des anomalies dont il s'agit (1).

Il invoque à cet égard les vues développées par M. H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation des corps par la chaleur, à l'appui des propositions suivantes qui ne sont pas neuves, nous devons le faire remarquer.

Le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ paraît correspondre à 8 volumes, parce qu'il se dédouble en $PhCl^3 + Cl^2$.

AzH^4Cl paraît correspondre à 8 volumes, parce qu'il se dédouble par la chaleur en AzH^3 et HCl.

S^2O^6, H^2O^2 paraît correspondre à 8 volumes, parce qu'il se décompose en S^2O^6 (4 vol.) et H^2O^2 (4 vol.).

On peut citer encore d'autres exemples de pareilles dissociations.

Relativement au mercure et à ses composés, M. Cannizzaro fait remarquer qu'en partant de Hg = 100 et prenant les formules qui donnent des volumes égaux à celui de l'équivalent de HCl, on aurait :

Hg^2 mercure libre.
Hg^2Cl protochlorure de mercure.
Hg^2Cl^2 bichlorure de mercure.

Pour rester fidèle à la théorie d'Ampère, il faut doubler l'équivalent du mercure (2). Cela est tout naturel lorsqu'on admet qu'il convient de doubler l'ancien équivalent du carbone et de l'acide carbonique.

Voici un tableau présenté par M. Cannizzaro. On y trouvera les notations relatives aux molécules et aux atomes, et les rapports qu'il admet pour faire rentrer la constitution des composés dans la loi d'Ampère. Les molécules sont indiquées par un symbole gothique et les atomes par le symbole ordinaire.

(1) M. H. Kopp, en mars 1858, est arrivé à cet égard à des conclusions semblables à celles de M. Cannizzaro, n'ayant sans doute pas connaissance de la note de ce dernier chimiste, insérée dans le *Nuovo Cimento*. Décembre 1857. F. L.

(2) D'après M. Cannizzaro, on a toujours Hg^2 ou Zn^2 dans toutes les formules de chimie organique (si l'on adopte l'équivalent le plus généralement usité Hg = 100) Zn^2Cl^2 vraie molécule du chlorure de zinc ; $Zn^2(C^4H^5)^2$ vraie molécule de zinc-éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3Hg^2\\C^2H^3Hg^2\end{matrix}\right\}$ molécule du radical mercurosométhyle; $C^2H^3Hg^2I$ iodure de ce radical.

INDICATION DES ATOMES ET DES MOLÉCULES DES CORPS SIMPLES.	SYMBOLE des molécules des corps simples représentant les poids de volumes égaux de gaz.	SYMBOLE des atomes des corps simples. Valeur des molécules exprim. en atomes.	VALEUR NUMÉRIQUE correspondante rapportée au poids de l'atome d'hydrogène = 1.
Atome de l'hydrogène.	$\mathfrak{H}^{\frac{1}{2}}$	H	1
Molécule »	$\mathfrak{H}$	H^2	2
Atome du chlore	$\mathfrak{Cl}^{\frac{1}{2}}$	Cl	35,5
Molécule »	$\mathfrak{Cl}$	Cl^2	71
Atome du brome	$\mathfrak{Br}^{\frac{1}{2}}$	Br	80
Molécule »	$\mathfrak{Br}$	Br^2	160
Atome de l'iode.	$\mathfrak{J}^{\frac{1}{2}}$	I	126
Molécule »	$\mathfrak{J}$	I^2	252
Atome de l'azote	$\mathfrak{Az}^{\frac{1}{3}}$	Az	14
Molécule »	$\mathfrak{Az}$	Az^2	28
Atome de l'oxygène.	$\mathfrak{O}^{\frac{1}{2}} = \mathfrak{O}\mathfrak{z}^{\frac{1}{3}}$	O	16
Molécule »	$\mathfrak{O}$	O^2	32
Molécule de l'ozone.	$\mathfrak{O}\mathfrak{z}$	O^3	128
Atome du soufre	$\mathfrak{S}^{\frac{1}{6}} = \mathfrak{S}\mathfrak{o}^{\frac{1}{2}}$	S	32
Molécule du soufre à + 500°. . .	$\mathfrak{S}$	S^6	192
Molécule du soufre à + 1000°, selon Bineau (?) (?).	$\mathfrak{S}\mathfrak{o}$	S^2	64
Atome du phosphore	$\mathfrak{Ph}^{\frac{1}{4}}$	Ph	32
Molécule »	$\mathfrak{Ph}$	Ph^4	128
Atome de l'arsenic	$\mathfrak{As}^{\frac{1}{4}}$	As	75
Molécule »	$\mathfrak{As}$	As^4	300
Atome du mercure	$\mathfrak{Hg}$	Hg	200
Molécule »	$\mathfrak{Hg}$	Hg	200

On voit que l'atome n'est pas toujours la même fraction de la molécule, et cela même pour les corps appartenant à la même famille.

Les densités de gaz et de vapeurs expriment les poids relatifs des molécules. M. Cannizzaro fait remarquer que c'est aux atomes dont se compose la molécule que s'applique la loi des chaleurs spécifiques, qui peuvent être différentes lorsque les molécules ne contiennent pas le même nombre d'atomes.

Le chlorure de bore et le chlorure de silicium doivent, d'après ces vues, recevoir les formules $BoCl^3$ et $SiCl^4$; les bromures, iodures et fluorures correspondants auront des formules analogues; cela est

justifié, suivant l'auteur, par la constitution de l'éther borique et de l'éther silicique.

M. Cannizzaro a fait de la théorie d'Ampère le point de départ de son cours de philosophie chimique. Au mot de volume gazeux il substitue le mot de molécule. Le poids et le nombre des molécules sont proportionnels au poids et au nombre des volumes gazeux. Les molécules sont susceptibles d'une division ultérieure dans les phénomènes chimiques ; mais cette divisibilité a des limites : les fractions indivisibles des molécules sont les atomes. Les équivalents sont les quantités qui peuvent s'échanger dans les doubles décompositions. Ces équivalents ne renferment pas toujours le même ordre d'atomes ou de molécules. Enfin on remarque qu'un même atome, tout en conservant un poids invariable, peut avoir des équivalents différents, c'est-à-dire différentes capacités de substitution.

Ainsi l'atome de mercure (200) remplace un seul équivalent d'hydrogène dans les sels mercureux ; dans les sels mercuriques il en remplace deux.

CHIMIE MINÉRALE.

Nouvelles recherches sur l'oxygène, par **M. SCHŒNBEIN** (1).

Cet important mémoire a pour objet l'étude de divers phénomènes de décomposition dus à cette action particulière, différente de l'affinité, inconnue dans sa nature, et que l'on a désignée, d'après Berzelius, sous le nom de force catalytique, les décompositions auxquelles elle donne lieu étant désignées elles-mêmes sous le nom d'actions de contact.

M. Schœnbein fait connaître d'abord diverses décompositions dues au contact du platine ou du fer. Lorsqu'on ajoute de l'hypermanganate de potasse à de l'ammoniaque étendue, de manière à colorer la liqueur en rouge intense, il se passe plusieurs heures avant que la liqueur soit décolorée et qu'il se soit formé du nitrate de potasse.

Qu'on agite un pareil mélange avec du noir de platine, la décomposition sera presque instantanée.

Une dissolution concentrée d'acide chromique bleuit instantanément l'empois ioduré (2). Lorsque la solution acide est étendue de 500 fois son volume d'eau, la coloration ne se produit qu'au bout d'une demi-

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CV, p. 258. Octobre 1858. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 203. Novembre 1858. — *Ann. de Chimie et de Physique* [3e sér., T. LV], p. 216.

(2) 1 partie d'iodure de potassium, 10 parties d'amidon, 100 parties d'eau.

heure : elle a lieu instantanément lorsqu'on agite la liqueur avec du noir de platine. Dans cette expérience, la décomposition de l'acide chromique est facilitée, sinon provoquée par le noir de platine.

D'après M. Schœnbein, le noir de platine décompose de même, à la température de l'ébullition, l'acide nitrique parfaitement pur, avec formation de vapeurs rouges. La solution d'acide iodique est décomposée dans les mêmes circonstances, et une petite quantité d'iode est mise en liberté. L'acide hypermanganique libre est instantanément décomposé par le noir de platine. Dans quelques-unes des expériences précédentes, on peut remplacer le noir de platine par le fer ou par le sulfate ferreux.

La partie la plus importante du mémoire de M. Schœnbein traite de l'action catalytique d'une série d'oxydes, de peroxydes et d'acides. Un des faits les plus curieux qu'il ait observés à cet égard est relatif à l'action réciproque de l'ozone et de l'eau oxygénée ou du peroxyde de barium. Lorsqu'on agite de l'eau oxygénée avec de l'oxygène fortement ozoné par le phosphore et soigneusement débarrassé de vapeurs acides, l'ozone disparaît, l'eau oxygénée se décompose, et il se forme de l'oxygène ordinaire. Dans cette expérience, on peut remplacer l'eau oxygénée par le peroxyde de barium délayé dans beaucoup d'eau : l'ozone est détruit, le peroxyde de barium est réduit à l'état de baryte, et il se forme de l'oxygène ordinaire.

Des phénomènes du même ordre se passent au contact de l'eau oxygénée avec certains acides métalliques et peroxydes. Ajoute-t-on de l'eau oxygénée à de l'acide hypermanganique ou à une solution aqueuse d'hypermanganate de potasse, il se sépare de l'hydrate manganique et il se dégage de l'oxygène. En présence de l'acide sulfurique, l'acide chromique décompose l'eau oxygénée et est transformé lui-même en oxyde de chrome.

Lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée aux solutions de certains peroxydes dans les acides (1), elle se décompose, les peroxydes se réduisent, et il se dégage de l'oxygène pur.

Les faits précédemment exposés montrent que l'eau oxygénée possède la propriété de séparer l'oxygène en totalité ou en partie d'un grand nombre d'oxydes, de peroxydes et d'acides métalliques, en même temps qu'elle perd elle-même la moitié de son oxygène. M. Schœnbein admet que l'oxygène des oxydes qui devient libre dans ces circonstances est de l'oxygène actif, et que de même la seconde molécule d'oxy-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 85.

gène de l'eau oxygénée est de l'oxygène actif. L'oxygène qui se dégage dans les catalyses qui viennent d'être indiquées est au contraire de l'oxygène ordinaire inactif. M. Schœnbein se demande si celui-ci ne serait pas formé par la réunion de deux espèces d'oxygène actif, provenant l'un de certains peroxydes, et l'autre de l'eau oxygénée, et paraissant doués d'un certain antagonisme. Il admet que ces deux espèces d'oxygène actif sont contenues comme telles dans l'eau oxygénée et dans le peroxyde de barium d'une part, dans le peroxyde de manganèse et dans les oxydes analogues de l'autre. On sait que les bioxydes de barium, de strontium et les peroxydes des métaux alcalins donnent de l'eau oxygénée lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique. A ceux-là on peut opposer un autre groupe de peroxydes qui donnent du chlore lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique. Ce sont les peroxydes de manganèse, de plomb, de nickel, de cobalt, de bismuth, d'argent, dont on peut rapprocher les acides manganique, chromique, vanadique. Pourquoi ces oxydes ne donnent-ils pas d'eau oxygénée lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique? c'est que sans doute la seconde molécule d'oxygène (l'oxygène actif) y est contenue sous une forme différente.

M. Schœnbein admet que l'oxygène actif peut exister dans deux états différents, à l'état d'oxygène actif positif et d'oxygène actif négatif; il appelle celui-ci *ozone*, l'autre *antozone*.

Il nomme *ozonides* le groupe des peroxydes auquel appartient le peroxyde de manganèse, *antozonides* le groupe de peroxydes auquel appartient le bioxyde de barium. Par leur union, l'ozone et l'antozone forment de l'oxygène ordinaire inactif. Voilà pourquoi l'eau oxygénée et le peroxyde de barium, au contact de l'ozone, se détruisent en perdant eux-mêmes leur oxygène actif et en formant de l'oxygène inactif. Voilà pourquoi l'eau oxygénée, au contact des solutions des peroxydes dans les acides, décompose ces peroxydes en se décomposant elle-même.

Voici d'autres faits très-intéressants que M. Schœnbein cite à l'appui de cette théorie.

Lorsqu'on mélange intimement du peroxyde de barium et du peroxyde d'argent, il ne se dégage pas une trace d'oxygène; mais lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange, il se manifeste immédiatement un vif dégagement d'oxygène, le bioxyde de barium se réduit en baryte, le peroxyde d'argent en argent métallique. En général, tous les peroxydes et oxydes qui décomposent l'eau oxygénée décomposent aussi le bioxyde de barium. L'action réciproque de ces deux espèces de peroxydes est beaucoup plus énergique en présence d'un acide.

Le bioxyde de barium se comporte exactement comme l'eau oxygé-

née avec les solutions des peroxydes dans les acides. Il réduit ces peroxydes en se réduisant lui-même pour passer à l'état de sel de baryte en même temps qu'il se dégage de l'oxygène inactif. A la rigueur on peut admettre que dans ces cas il se forme d'abord de l'eau oxygénée par l'action de l'acide sur le bioxyde de barium, et que cette eau détermine des réactions identiques à celles qui viennent d'être exposées. Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins vrai que le bioxyde de barium se rapproche de l'eau oxygénée dans son action sur les peroxydes.

Le fait suivant a une certaine importance au point de vue des idées énoncées. Que l'on arrose avec de l'acide chlorhydrique étendu un mélange intime de 5 parties de peroxyde de barium et de 2 parties de peroxyde de manganèse, le mélange se décompose rapidement en muriate de baryte, muriate de protoxyde de manganèse et oxygène libre et parfaitement exempt de toute trace de chlore. Ce fait intéressant trouve, d'après l'auteur, une explication toute naturelle, si l'on envisage le peroxyde de barium comme $BaO+\overset{\circ}{\oplus}$, le peroxyde de manganèse comme $MnO+\overset{\circ}{\ominus}$, le chlore comme du peroxyde de murium $MuO+\overset{\circ}{\ominus}$, l'eau oxygénée comme $HO+\overset{\circ}{\oplus}$, et l'acide chlorhydrique comme $MuO+HO$. Tandis que BaO et MnO se combinent à MuO pour former les muriates de baryte et de manganèse, l'oxygène actif $\overset{\circ}{\oplus}$ de l'un des peroxydes et l'oxygène actif $\overset{\circ}{\ominus}$ de l'autre se combinent entre eux et se résolvent en oxygène actif O, lequel, incapable de s'associer soit à l'eau HO pour former de l'eau oxygénée, soit à MuO pour former du chlore, se sépare ainsi de ses combinaisons. Voici un dernier fait relatif à cet ordre de phénomènes. Lorsqu'on laisse tomber dans de l'eau oxygénée une goutte de brome pur, celui-ci se coiffe bientôt d'une bulle qui grossit et finit par se détacher du brome ; à cette bulle en succèdent bientôt une seconde, une troisième, etc. Le gaz dégagé est de l'oxygène ordinaire. Lorsqu'on agite de l'eau oxygénée avec du brome, un dégagement tumultueux d'oxygène se manifeste aussitôt. Le brome devient ce que les chimistes appellent l'acide bromhydrique. D'après les théories régnantes, on expliquera ce fait en admettant que le brome enlève à l'eau oxygénée son hydrogène et qu'il met son oxygène en liberté. Conformément à ses idées actuelles sur la nature du brome, M. Schœnbein préfère l'interprétation suivante : l'oxygène dégagé provient à la fois du peroxyde d'hydrogène $HO+\overset{\circ}{\oplus}$ et du peroxyde de bromium (brome) $BrO+\overset{\circ}{\ominus}$.

Il est certain que cette dernière expérience de M. Schœnbein pré-

sente quelque chose d'extraordinaire. Le brome, qui ne décompose l'eau que très-lentement à la température ordinaire, décompose l'eau oxygénée immédiatement, en mettant l'oxygène en liberté et en formant de l'acide bromhydrique. Il est difficile de se rendre compte de cette réaction en invoquant les lois ordinaires de l'affinité; mais nous ferons remarquer qu'il en est ainsi pour la plupart des réactions que présente l'eau oxygénée. Au contact de l'oxyde d'argent, celle-ci se décompose, et la décomposition atteint l'oxyde d'argent lui même ; au contact du brome, l'eau oxygénée se décompose, et la décomposition atteint même l'eau mise en liberté. Les deux réactions sont, jusqu'à un certain point, analogues. On ne les explique pas ; mais on les caractérise, on les classe, en disant qu'elles sont dues à la force catalytique ou de contact. Dans le Mémoire important que nous venons d'analyser, M. Schœnbein a essayé de les interpréter, en faisant une hypothèse ingénieuse, mais téméraire, sur la double nature de l'ozone. Cette hypothèse n'explique pas tous les phénomènes relatifs à l'eau oxygénée, ainsi que nous l'avons fait remarquer ailleurs (1). Mais nous ne voulons pas insister sur ce point ; nous nous contenterons de présenter une courte observation sur un des faits fondamentaux sur lesquels M. Schœnbein appuie sa théorie.

Il s'est demandé comment il se fait que, parmi les peroxydes, les uns donnent du chlore, lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, les autres de l'eau oxygénée, et il admet que cette particularité tient à la nature différente de l'oxygène contenu dans ces peroxydes. C'est là une hypothèse. On en pourrait faire une autre qui expliquerait d'une manière satisfaisante le fait en question. La voici :

Les équivalents des peroxydes de benzoyle et d'acétyle étant représentés, d'après M. Brodie (page 225), par les formules $(\mathrm{C}^7\mathrm{H}^5\mathrm{O})^2\mathrm{O}^2$ et $(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\mathrm{O})^2\mathrm{O}^2$ (2), il en résulte que les équivalents du bioxyde de barium et de son hydrate seraient :

$$\mathrm{Ba}^2\mathrm{O}^2 \text{ et } \left.\begin{matrix}\mathrm{Ba}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 \text{; dès lors l'eau oxygénée est } \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 \text{ l'eau étant } \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

Si maintenant l'équivalent du peroxyde de manganèse est MnO (et il est possible qu'il en soit ainsi), on trouvera tout simple que, différant dans sa constitution du bioxyde de barium, il ne donne pas comme celui-ci de l'eau oxygénée, lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique* [3e sér., T. LV], p. 223.

(2) $\mathrm{H} = 1$. $\mathrm{C} = 12$. $\mathrm{O} = 16$.

Nouveaux faits relatifs aux divers états du soufre et à la combinaison directe de cet élément avec l'hydrogène naissant, par **M. S. CLOEZ** (1).

On sait que parmi les états physiques du soufre, M. Berthelot distingue deux modifications essentielles que peut affecter cet élément, et qu'il considère comme des limites stables auxquelles tous les autres états peuvent être réduits. Ces deux modifications sont le soufre octaédrique jouant le rôle d'élément comburant, et le soufre électropositif ou soufre combustible, amorphe en général et insoluble dans les dissolvants proprement dits.

On le voit, d'après M. Berthelot, les modifications essentielles du soufre se lient au rôle électrochimique que cet élément peut jouer dans les combinaisons.

Dans le mémoire que nous analysons, M. Cloëz publie quelques observations qui sont en opposition avec cette théorie ; les voici :

1. Le soufre déposé au pôle positif par l'électrolyse de l'acide sulfhydrique est, d'après M. Berthelot, soluble en totalité dans le sulfure de carbone et cristallisable. En électrolysant l'acide sulfhydrique, M. Cloëz a recueilli au pôle positif une pellicule de soufre renfermant seulement le 6me de son poids de soufre soluble. Il fait remarquer d'ailleurs que la proportion de soufre soluble augmente quand l'intensité du courant diminue.

M. Cloëz admet que l'état mou, insoluble, est l'état normal du soufre au moment de sa séparation.

2. Le soufre amorphe, obtenu par la décomposition rapide du chlorure de soufre, paraît se combiner plus aisément avec le mercure que le soufre cristallisable provenant de la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène. Le soufre insoluble de la fleur de soufre s'unit très-bien au mercure, sans passer préalablement à l'état de soufre soluble.

3. En abandonnant un mélange intime de soufre, de fer et d'eau, M. Berthelot a trouvé que la proportion de sulfure de fer formée est beaucoup plus considérable avec le soufre octaédrique et soluble qu'avec les diverses variétés de soufre insoluble.

M. Cloëz arrive à des résultats opposés à ceux que ce chimiste a annoncés. En opérant sur le soufre amorphe extrait de l'hyposulfite de soude, sur le soufre insoluble extrait de la fleur de soufre, et enfin sur

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 819. Novembre 1858.

du soufre cristallisable octaédrique, il a vu le sulfure de fer se former plus rapidement dans ces deux premiers cas que dans le dernier. Les quantités mises en expérience étaient 4 gr. de soufre et 6 gr. de limaille de fer.

4. L'hydrogène naissant produit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur l'aluminium, sur le fer et sur le zinc, est susceptible de se combiner avec le soufre libre, tenu en suspension dans le liquide où a lieu la réaction.

L'expérience réussit également bien avec les diverses variétés de soufre; il est à remarquer, toutefois, que la partie insoluble du soufre en fleurs donne plus d'acide sulfhydrique que le soufre soluble réduit en poudre fine. La nature du métal exerce une action manifeste sur la quantité de gaz sulfuré produit : c'est l'aluminium qui en donne le plus, le fer vient ensuite et le zinc en dernier lieu.

5. La solution concentrée de permanganate de potasse pur exerce une action oxydante énergique sur le soufre libre à la température de l'ébullition; si la quantité de permanganate est insuffisante pour oxyder tout le soufre, le reste du corps se retrouve à l'état où on l'a employé. Cette expérience offre de l'intérêt pour le cas où l'on a opéré avec du soufre soluble : elle démontre que ce corps peut se combiner avec l'oxygène et jouer le rôle d'élément électropositif sans subir de modification préalable apparente.

La facilité avec laquelle la partie insoluble de la fleur de soufre s'oxyde par l'action de l'acide azotique ou du permanganate de potasse tient, d'après M. Cloëz, uniquement à l'état de division extrême de ce corps, et nullement à un état chimique ou à *un état antérieur* qui le prédispose à s'unir, pour ainsi dire, exclusivement aux corps électronégatifs.

Nouvelles remarques sur le soufre, par **M. BERTHELOT** (1).

Aux observations faites par M. Cloëz, M. Berthelot oppose d'abord cette remarque générale, que dans l'étude des états du soufre et des rapports qui existent entre ces états et la nature des composés sulfurés, il est essentiel de ne point détruire ces modifications par les procédés destinés à les constater. Il rappelle les faits qu'il a observés relativement aux changements d'état que le soufre éprouve au contact de certains agents avant de s'y combiner : le changement total du soufre insoluble octaédrique au contact de la potasse et des sulfures

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 910. Décembre 1858.

alcalins, le changement partiel du soufre octaédrique en soufre insoluble au moment où il entre en fusion au contact de l'acide azotique, etc.

En ce qui concerne l'électrolyse de l'acide sulfhydrique, M. Berthelot admet que le soufre insoluble dont M. Cloëz a observé la formation peut prendre naissance en vertu d'une action secondaire. Peut-être, dans une expérience conduite trop rapidement, l'hydrogène sulfuré qui entoure le pôle positif se trouve-t-il détruit complétement avant d'être remplacé par celui que renferme le reste du liquide, et l'acide sulfureux se forme-t-il par la réaction de l'oxygène naissant sur le soufre déposé d'abord. Or, cet acide sulfureux peut agir à son tour sur l'hydrogène sulfuré en formant du soufre insoluble. Nous ferons remarquer que, même en supposant que la totalité du soufre déposé soit due à cette action secondaire, on devrait obtenir, dans l'électrolyse de l'acide sulfhydrique, un excès de soufre soluble (2 parties de soufre soluble sur 1 partie de soufre insoluble). Or, M. Cloëz a obtenu un excès notable de soufre insoluble.

L'aptitude plus grande à s'oxyder que présente le soufre insoluble, signalée par M. Berthelot, a été démontrée d'une manière plus complète par M. Péan de Saint-Gilles. Elle ne dépend pas de l'état de division dissemblable du soufre insoluble et du soufre octaédrique, car elle a été établie en opérant, d'une part, sur du soufre insoluble, et de l'autre, sur ce même soufre changé à froid par action de contact en soufre cristallisable, son état de division demeurant exactement le même.

M. Berthelot invoque ce fait à l'appui de ses opinions et de ses expériences.

Quant à la divergence entre ses observations sur la formation du sulfure de fer et celles de M. Cloëz, elle lui paraît due à diverses conditions, notamment à cette circonstance, que M. Cloëz, ayant opéré sur de plus fortes masses, a pu déterminer des réactions subites accompagnées d'un vif dégagement de chaleur. La divergence, ajoute M. Berthelot, doit être attribuée à cette cause, à certaines anomalies qu'on ne peut encore expliquer et peut-être aussi à l'emploi de soufre insoluble récemment préparé et conservant encore cette mollesse, cette plasticité, qui changent en partie la nature de ses réactions, jusqu'à ce qu'il ait pris avec le temps sa cohésion définitive.

Sur quelques composés du bore, par **M. C. A. MARTIUS** (1).

Chlorure de cyanogène et de bore. Lorsqu'on fait passer du chlorure de cyanogène gazeux dans du chlorure de bore liquide refroidi, ces deux corps réagissent l'un sur l'autre avec un dégagement considérable de chaleur, et il se forme un composé cristallin blanc qui peut être obtenu en petits prismes incolores, lorsqu'on ne sature qu'une partie du chlorure de bore. Cette combinaison rappelle par son odeur le chlorure de cyanogène, et fume légèrement à l'air humide. L'eau la décompose immédiatement en chlorure de cyanogène gazeux, en acide borique et acide chlorhydrique. L'alcool absolu agit de même sur elle. Elle se sublime à une température assez élevée, mais en se décomposant partiellement et en laissant un résidu blanc. Les résultats de l'analyse conduisent à la formule $BoCl^3 + C^2AzCl$.

Chlorure de bore ammoniacal. Berzelius a obtenu ce corps, en poudre blanche, en mélangeant les gaz chlorure de bore et ammoniac dans le rapport de 1 vol. à 1 vol. et demi. On le prépare facilement en grandes quantités en saturant du chlorure de bore liquide par un courant d'ammoniaque. Il se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline, ne fumant pas à l'air, mais décomposable par l'eau en chlorhydrate d'ammoniaque, acide borique et acide chlorhydrique. Il se sublime sans altération; mais lorsqu'on le fait passer, avec un courant d'ammoniaque, dans un tube rougi, il donne de l'azoture de bore blanc.

Sa composition est exprimée par la formule $BoCl^3 + 3AzH^3$.

Cyanhydrate de chlorure de bore. Des vapeurs d'acide cyanhydrique amenées dans du chlorure de bore liquide et refroidi ont donné naissance à un composé blanc solide, qui s'est décomposé, à la température ordinaire, en un liquide brun.

Borure de platine. Descotils (2) avait déjà remarqué que le platine, mis en présence d'un mélange d'acide borique et de charbon, peut être fondu au feu de forge, parce qu'il se forme du borure de platine. Récemment MM. Deville et Wœhler (3) ont reconnu l'affinité du bore et du platine, en observant que du bore, chauffé au chalumeau sur une feuille de platine, se combine immédiatement avec ce métal, en formant un borure de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* T. CIX, p. 79. [Nouvelle série, T. XXXIII.] Janvier 1859.

(2) *Annales de Chimie,* T. LXVII, p. 88.

(3) *Abhandl. d. k. Gesellschaft. der Wissensch. zu Gœttingen,* VIII. 291.

platine fusible et d'un blanc d'argent. Ils ont obtenu le même corps en fondant de la mousse de platine avec du bore, sous une couverte de borax ; après une fusion répétée avec addition de bore, il s'est formé un culot de borure de platine montrant dans une cavité des indices de cristallisation cubique.

Un fragment de ce culot a été analysé par M. Martius ; il était aigre et facile à réduire en poudre fine. L'eau régale ne l'a attaqué que très-lentement. On y a trouvé 91,8 0/0 de platine, au lieu de 90 0/0, nombre qui correspond à la formule Pt^2Bo.

Sur l'acide iodo-arsénieux, par **M. WALLACE** (1).

On prépare aisément l'iodure d'arsenic en chauffant de l'iode avec un excès d'arsenic métallique en poudre, et distillant ou sublimant le résidu ; c'est une masse cristalline rouge brique, qui paraît rouge jaunâtre quand on l'a distillée dans un courant d'hydrogène.

Cet iodure se dissout dans 3,32 parties d'eau bouillante, et donne, par le refroidissement, de beaux cristaux rouges d'iodure d'arsenic pur ; mais si la concentration se fait avec lenteur, on voit se séparer des paillettes nacrées ; celles-ci ne peuvent être lavées à l'eau sans se décomposer partiellement, et il vaut mieux les sécher en les pressant entre des doubles de papier buvard. Débarrassée de l'eau mère adhérente, cette substance est presque incolore, mais elle acquiert une légère teinte jaune par l'exposition à l'air, par suite de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode. Chauffée fortement, elle se décompose en donnant un sublimé de tri-iodure d'arsenic, tandis qu'il reste de l'acide arsénieux. Elle renferme de l'eau, dont on peut la débarrasser par dessiccation sur l'acide sulfurique ; on ne peut la dissoudre dans l'eau sans la décomposer.

L'analyse de deux échantillons de la matière a conduit à la formule $AsIO^2,3AsO^3$, qu'on peut écrire encore $AsI^3, 11AsO^3$, cette dernière formule paraissant, d'ailleurs, peu probable. Elle renferme, en outre, 12 équivalents d'eau, de telle sorte que sa formule peut s'écrire $AsIO^2, 3HO + 3(AsO^3,3HO)$. Si l'on cherche à isoler l'acide iodo-arsénieux $AsIO^2$ de cette combinaison, on retombe sur l'iodure d'arsenic, et, d'après plusieurs essais, il semble qu'on ne puisse obtenir cet acide qu'à l'état de combinaison avec l'acide arsénieux.

(1) *Philosophical Magazine*, t. XVII, p. 122, *February*, 1859, n° 112.

Sur le phosphure de chrome, par **M. C. A. MARTIUS** (1).

Ce corps n'a pas pu être obtenu cristallisé. Un mélange d'oxyde de chrome, d'acide phosphorique et de noir de fumée, exposé dans un creuset de charbon à la température d'un fourneau à vent, n'a donné qu'une poudre grise métallique; à une température plus élevée, produite dans un fourneau de forge de Sefström, on a obtenu quelques globules métalliques aigres, et d'une densité de 4,68.

On peut préparer le phosphure de chrome à l'état pulvérulent, en faisant passer des vapeurs de phosphore sur du chromate de potasse chauffé au rouge dans un tube. En épuisant par l'eau la masse noire et refroidie on obtient une poudre cristalline.

Par les deux procédés, il se forme un produit insoluble dans tous les acides. Le phosphure de chrome brûle dans le chlore, quand on l'y chauffe, en donnant naissance à du chlorure de phosphore et à du chlorure de chrome violet cristallin. Chauffé dans l'oxygène, il brûle et se transforme en phosphate vert de chrome; fondu avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'hydrogène; projeté dans du chlorate de potasse fondu, il dégage du chlore avec une vive ignition.

On l'a analysé en le fondant avec un mélange de carbonate de soude et d'azotate de potasse, reprenant par l'eau, acidulant avec l'acide azotique et précipitant l'acide chromique par l'acétate de plomb.

Les nombres trouvés se rapprochent de la formule Cr^2Ph, que M. H. Rose attribue au phosphure de chrome obtenu par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure de chrome.

CHIMIE ANALYTIQUE

Note sur l'emploi du cuivre réduit dans la combustion des substances azotées et dans les dosages d'azote, par **M. A. PERROT** (2).

M. Limpricht ayant annoncé que le cuivre décompose au rouge sombre l'acide carbonique, et ayant ainsi soulevé des doutes sur l'exactitude des résultats obtenus jusqu'à ce jour dans les dosages d'azote

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 82. [Nouvelle série, T. XXXIII.] Janvier 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. LVIII, p. 53. Janvier 1859.

opérés par le procédé de M. Dumas, M. Perrot a répété ces expériences et a vu que la tournure de cuivre rouge grillée et réduite par l'hydrogène ne décompose nullement l'acide carbonique ; mais il a constaté que lorsqu'on y ajoute du laiton ou du fer, l'acide carbonique est réduit avec facilité. Tout porte donc à penser que M. Limpricht a opéré avec du cuivre mêlé d'un métal étranger.

CHIMIE ORGANIQUE

Coefficients de solubilité de l'hydrure d'éthyle dans l'eau, par M. F. SCHICKENDANTZ (1).

Le gaz hydrure d'éthyle pur a donné dans cinq expériences les coefficients de solubilité suivants :

Température	Coef. de solub.
2°,0	0,087576
6°,2	0,074754
8°,3	0,068751
15°,5	0,054888
21,°5	0,045589

De ces nombres on déduit la formule :

$$C = 0{,}094556 - 0{,}003324\ t + 0{,}00006278\ t^2,$$

qui donne la valeur du coefficient de solubilité entre les températures extrêmes observées.

La courbe représentant ces différentes valeurs est très-voisine de celle que M. Bunsen a donnée pour le méthyle, dans son ouvrage sur les méthodes gazométriques.

Sur les produits de décomposition de l'éther cyanurique et sur l'acide biéthylcyanurique, par MM. A. HABICH et H. LIMPRICHT (2).

On peut préparer l'éther cyanurique en distillant un mélange de volumes égaux de cyanurate de potasse et de de sulfovinate de potasse (3) et en faisant cristalliser à plusieurs reprises le produit de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 116. [Nouvelle série, T. XXXIII.] Janvier 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 101. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Janv. 1859.

(3) C'est le procédé que j'ai employé primitivement pour la préparation de l'éther cyanurique. (*Comptes rendus*, T. XXVI, p. 368, 1848.) J'y ai renoncé depuis longtemps, trouvant plus commode de distiller un mélange de cyanate et de sulfovinate de potasse. Dans cette opération on obtient toujours indépendamment de l'éther cyanique, des quantités d'éther cyanurique. A. W.

la distillation dans l'alcool. Il se présente sous forme de prismes rhomboïdaux droits, de 128°; les arêtes aiguës du prisme portent une troncature tangente, et les arêtes de la base un octaèdre dont les faces forment entre elles un angle de 93°,5 (1).

L'éther cyanurique peut aussi s'obtenir par l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanurate d'argent, dans un tube scellé et chauffé à 120°. Après avoir chassé par distillation l'excès d'iodure d'éthyle, on reprend le résidu par l'alcool bouillant. La solution laisse cristalliser d'abord de l'acide cyanurique, puis de l'éther cyanurique, et enfin de l'acide diéthylcyanurique. Ce procédé de préparation est moins avantageux que e précédent.

Le perchlorure de phosphore n'agit pas, même à chaud, sur l'éther cyanurique.

En mélangeant des solutions alcooliques d'éther cyanurique et de potasse, on n'observe pas d'action immédiate ; mais après 24 heures, il se sépare du carbonate de potasse pur. Par l'ébullition avec une lessive de potasse, l'éther cyanurique donne, comme l'a trouvé M. Wurtz, de l'éthylamine et de l'acide carbonique. Ce sont là les derniers produits de la réaction ; mais il se forme aussi un produit intermédiaire, que l'on peut obtenir de la manière suivante : On chauffe l'éther cyanurique dans une cornue, avec un excès d'eau de baryte; aussi longtemps qu'on voit augmenter le précipité de carbonate; de baryte, on sature l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique; on filtre et on évapore au bain-marie. Le résidu est repris par un peu d'alcool et évaporé de nouveau à une basse température. Il reste un liquide incolore, huileux, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui se volatilise en partie à une douce température, mais qui se décompose à 170°. Les analyses de ce corps n'ont pas donné de chiffres constants; mais on peut lui attribuer la formule $C^{16}H^{17}Az^3O^4$ d'après sa formation, et d'après la décomposition qu'il éprouve par simple distillation en éther cyanique et diéthylurée; ces deux réactions sont exprimées par es deux équations suivantes :

$$\underset{\text{éther cyanurique}}{C^{18}H^{15}Az^3O^6} + 2HO = C^{16}H^{17}Az^3O^4 + C^2O^4$$

$$C^{16}H^{17}Az^3O^4 = \underset{\text{éther cyanique}}{C^6H^5AzO^2} + \underset{\text{diéthylurée}}{C^{10}H^{12}Az^2O^2}$$

(1) Ces mesures sont dues à M. Dauber.

L'éther cyanique et la diéthylurée produits par la décomposition du corps $C^{16}H^{17}Az^3O^4$ s'obtiennent facilement purs.

La diéthylurée, chauffée avec une lessive de potasse, s'est décomposée en éthylamine et en acide carbonique.

Par l'action de l'acide chlorhydrique sec, la diéthylurée se transforme en une masse visqueuse, qui donne, à la distillation, du chlorhydrate d'éther cyanique et du chlorhydrate d'éthylamine.

$$C^{10}H^{12}Az^2O^2 + 2HCl = C^6H^5AzO^2\,HCl + C^4H^7Az,HCl.$$

Le chlorhydrate d'éther cyanique bout d'une manière constante à 95°; son odeur est pénétrante et irrite fortement les yeux.

L'eau le décompose avec violence en acide carbonique et en chlorhydrate d'éthylamine.

$$C^6H^5AzO^2HCl + 2HO = C^4H^7Az,HCl + C^2O^4.$$

Le même corps peut se préparer directement par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'éther cyanique. M. Wœhler a fait connaître une combinaison analogue d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique, obtenue par l'action du gaz chlorhydrique sur le cyanate de potasse.

Le chlore agit sur la diéthylurée à peu près comme l'acide chlorhydrique. Les produits principaux de la réaction sont encore du chlorhydrate d'éther cyanique et du chlorhydrate d'éthylamine. Il se forme, en outre, des produits accessoires qui colorent la masse en brun.

Le chlore sec n'agit pas sur l'éther cyanurique en poudre à la température ordinaire, ni même à 100°. A 150° il est absorbé, et transforme l'éther en une masse pâteuse. Celle-ci, dissoute dans l'alcool et additionnée d'eau, a laissé un corps sirupeux qui a été redissous dans l'alcool et séparé par l'eau, jusqu'à disparition de toute réaction acide.

Séché sur l'acide sulfurique, ce sirop laisse une masse dure et transparente, qui n'a montré que dans quelques cas une structure cristalline. Elle fond et se décompose à la chaleur. L'eau ne la dissout pas; l'alcool absolu la dissout facilement. C'est de l'éther cyanurique quadrichloré renfermant en général encore un peu d'éther cyanurique inattaqué.

Une solution alcoolique de potasse le décompose à froid, avec séparation de carbonate de potasse et de chlorure de potassium.

Il se produit en même temps le corps $C^{16}H^{11}Cl^5Az^3O^4$ très-analogue à l'éther cyanurique chloré, qui reste dans la solution alcoolique, et qu'on en extrait par évaporation, après saturation de l'excès de po-

tasse par un courant d'acide carbonique. Sa formation s'explique par l'équation :

$$C^{18}H^{11}Cl^4Az^3O^6 + 4KO = C^{16}H^{11}Cl^2Az^3O^4 + 2KCl + C^2K^2O^6$$

Acide diéthylcyanurique (1). — Les eaux mères de l'éther cyanurique laissent, après l'évaporation de l'alcool, un résidu brun visqueux. Lorsqu'on fait bouillir ce résidu avec de l'eau de baryte, il s'en dégage des bases volatiles, probablement un mélange de méthylamine et d'éthylamine, et ce qui restait d'éther cyanurique se décompose. On sépare l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on filtre et on évapore. Le corps huileux $C^{16}H^{17}Az^2O^4$ se sépare d'abord, et, après un certain temps, des croûtes cristallines, qui paraissent être du biéthylcyanurate de baryte. On lave à l'alcool froid, on dissout dans l'eau chaude, on précipite la baryte par l'acide sulfurique ; par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'acide biéthylcyanurique, qu'on peut faire recristalliser dans l'eau chaude, dans l'alcool ou dans l'éther.

La composition de cet acide est exprimée par la formule $C^{14}H^{11}Az^3O^6$. Il est soluble dans les solutions étendues d'ammoniaque, de potasse et de baryte, mais il en cristallise, par évaporation, à l'état libre. Il n'absorbe le gaz ammoniac ni à la température ordinaire ni à chaud. La solution ammoniacale chaude, additionnée d'azotate d'argent, donne un précipité de diéthylcyanurate d'argent qu'on obtient parfaitement pur par cristallisation dans l'eau chaude. Les cristaux sont blancs, ils se colorent à la lumière et donnent à chaud un sublimé d'acide diéthylcyanurique.

La formule de ce sel est $C^{14}H^{10}AgAz^3O^6$.

La solution ammoniacale d'acide diéthylcyanurique donne des précipités alcalins avec l'acétate de cuivre, l'azotate mercureux et l'acétate de plomb.

Le diéthylcyanurate de plomb, distillé avec du sulfovinate de potasse, fournit de l'éther cyanurique.

L'acide diéthylcyanurique n'est que difficilement décomposé par les solutions de baryte et de potasse. Chauffé au-dessus de 100°, dans un

(1) M. Limpricht a signalé il y a quelques années l'existence de ce corps. (*Ann. der Chemie und Pharm.*, T. LXXIV, p. 208.) J'en ai moi-même observé la formation dans la décomposition de l'éthylurée par la chaleur. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. L, p. 120). J'ai indiqué la composition de cet éther cyanurique, sa solubilité dans l'eau, sa forme cristalline (rhomboèdre,, et j'ai formulé de la manière suivante la réaction qui lui donne naissance.

$$\underset{\text{éthylurée}}{3(C^6H^8Az^2O^2)} = \underset{\text{éther cyanurique}}{C^{14}H^{11}Az^3O^6} + \underset{\text{éthylamine}}{2AzH^3 + C^4H^7Az}$$

A. W.

tube scellé, avec de l'eau de baryte, il a donné de l'éthylamine et du carbonate de baryte. Fondu avec l'hydrate de potasse, il a dégagé de l'éthylamine et probablement aussi de l'ammoniaque.

Les auteurs ont encore séparé des produits de la préparation de l'éther cyanurique les deux corps suivants dont ils n'ont pas obtenu une quantité suffisante pour les étudier complétement :

La solution d'éther cyanurique brut dans l'alcool laisse déposer un précipité floconneux, assez soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Séché, il constitue une poudre blanc jaunâtre, qui donne à 256° un sublimé d'aiguilles blanches, en laissant un résidu de charbon.

Dans la distillation du résidu oléagineux provenant de l'action de l'eau de baryte sur l'éther cyanurique, il passe, en même temps que la diéthylurée, une substance facile à séparer de cette dernière, à cause de sa faible solubilité dans l'alcool. L'eau chaude et l'alcool chaud la laissent cristalliser en aiguilles. L'ammoniaque aqueuse la dissout facilement et la solution précipite en blanc par l'azotate d'argent. Elle est fusible et volatile.

Elle renferme :

Carbone	45,3	44,9
Hydrogène	6,4	6,7

Le sel d'argent contient : 26,2 d'argent, 30,2 de carbone, et 4,4 d'hydrogène.

Action des chlorures de soufre sur l'alcool amylique, par MM. L. CARIUS et E. FRIES (1).

Dans un précédent travail (2), M. Carius a étudié l'action des chlorures de soufre sur l'alcool vinique. Les résultats qu'il publie aujourd'hui, en commun avec M. Fries, sont relatifs à l'action de ces chlorures sur l'alcool amylique et conformes à ce que l'analogie permettait de prévoir.

L'*action du chlorure de soufre brun* sur l'alcool amylique est très-énergique. Il est indispensable de refroidir soigneusement le vase où l'on mélange les deux substances Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. Lorsque le mélange est fait, il reste un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 1. [Nouvelle série, T. XXXIII.] Janvier 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. T. CVI, p. 291. — *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 4. Dans le travail actuel les auteurs admettent les équivalents suivants :

$$H = 1.\ C = 6.\ O = 8.\ S = 16$$

liquide jaune limpide; en le chauffant graduellement jusqu'à 101°, on en chasse entièrement l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux. Par la distillation on le sépare en deux produits : la partie passant avant 110° est formée principalement de chlorure d'amyle; elle renferme aussi du chlorure de soufre jaune Cl^2S^4 et donne lieu avec l'eau à un dégagement d'acide sulfureux, ce qui peut y faire supposer l'existence d'une certaine quantité de chlorure de thionyle.

La quantité de chlorure d'amyle ainsi obtenue est si considérable, qu'on peut mettre à profit cette réaction pour la préparation de ce corps.

Si l'on regarde le chlorure brun de soufre comme un mélange du chlorure S^4Cl^2 avec le chlorure S^2Cl^4 qui n'a pas encore été isolé, on peut expliquer la réaction dont il s'agit par l'équation suivante :

$$S^2Cl^4 + 2\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}O^2 = 2C^{10}H^{11}Cl + 2HCl + S^2O^4$$

L'*action du chlorure de soufre* S^2Cl sur l'alcool amylique est moins violente que celle du même corps sur l'alcool ordinaire. En mêlant équivalents égaux de chlorure et d'alcool amylique, et en faisant digérer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni acide sulfureux ni acide chlorhydrique, ce qui exige à la fin une température de 110° environ, on obtient un liquide jaune, au fond duquel se dépose du soufre à l'état pâteux. Si l'on distille le liquide immédiatement, on ne recueille que du chlorure d'amyle, et le résidu se décompose en se charbonnant et en dégageant de l'acide sulfureux, ainsi que des produits sulfurés d'une odeur repoussante. En laissant le liquide exposé pendant quelque temps à une basse température, des cristaux de soufre s'en séparent, et, à la distillation, on obtient, outre le chlorure d'amyle, un chlorure particulier dont l'étude occupe encore M. Carius.

En opérant de même, avec un grand excès d'alcool amylique, et en distillant dans un courant d'hydrogène sec, on obtient, au-dessus de 200°, un mélange de sulfite d'amyle et d'alcool amylique, produit de la décomposition du sulfite. On lave à l'abri de l'air avec une solution faible de carbonate de soude et ensuite avec de l'eau; on distille de nouveau dans un courant d'hydrogène entre 220° et 250° et l'on expose finalement le produit, dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de la chaux. Le sulfite d'amyle reste sous forme d'un liquide incolore, huileux, très-facilement décomposable à l'air humide; l'eau le transforme en alcool amylique et acide amylsulfureux. Il se décompose au dessus de 150° et bout entre 230 et 250° dans un cou-

rant de gaz hydrogène sec. La composition en est exprimée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{11})^2\\ S^2O^2\end{matrix}\right\}O^4$$

En même temps que le sulfite d'amyle, il se produit du mercaptan amylique.

Note sur le séléniocyanure d'allyle, par **M. F. WOEHLER** (1)

M. Thycho Schiellerup a fait sur ce corps les recherches suivantes, sous la direction de M. Wöhler.

Le sélénium, précipité à froid par l'acide sulfureux, se dissout facilement dans le cyanure de potassium et donne du séléniocyanure de potassium. Le cyanate de potasse, s'il y en a dans la liqueur, se détruit par l'ébullition, et l'alcool peut servir à séparer le carbonate de potasse du séléniocyanure.

Une solution alcoolique de ce dernier sel additionnée de propylène iodé (iodure d'allyle) a été soumise à une distillation continue au bain-marié pendant 12 heures. On a ajouté de l'eau au liquide ; il s'est précipité une huile pesante, d'une odeur alliacée extrêmement désagréable. A l'air elle se décompose et rougit, du sélénium étant mis en liberté. Elle est sans action sur la peau. En la rectifiant, on l'a obtenue incolore, mais ne distillant pas à une température constante. L'analyse a donné des chiffres s'éloignant sensiblement de la formule $C^6H^5C^2AzSe^2$: d'autres corps étaient probablement mélangés au séléniocyanure d'allyle.

L'ammoniaque concentrée, laissée longtemps en contact avec l'huile sélénifiée et même chauffée avec elle à 100° dans un tube scellé, n'a pas donné de corps cristallin analogue à la thiosinnamine.

Sur l'oxyde d'éthylène, par **M. Ad. WURTZ** (2).

Lorsqu'on chauffe en vase clos le glycol saturé d'acide chlorhydrique, les deux corps se combinent en même temps que de l'eau est éliminée. Le résultat de cette réaction est un corps neutre, renfermant du chlore au nombre de ses éléments, sorte d'éther chlorhydrique, qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^4H^6O^4 + HCl = C^4H^5ClO^2 + H^2O^2$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 125. Janvier 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 101. Janvier 1859. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 28 décembre 1858.

On peut nommer ce composé chloré glycol monochlorhydrique, la liqueur des Hollandais représentant le glycol dichlorhydrique. C'est un liquide incolore, neutre au goût, soluble dans l'eau, bouillant à 128° et dont la composition est exprimée par la formule :

$$C^4H^5ClO^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2$$

Le glycol monochlorhydrique est instantanément décomposé par une solution de potasse avec formation de chlorure de potassium et dégagement d'un gaz, ou plutôt d'une vapeur inflammable et brûlant à la manière du gaz oléfiant lui-même. Ce corps est l'oxyde d'éthylène C^4H^4,O^2 ou l'oxyde du gaz oléfiant, dont la liqueur des Hollandais constitue le chlorure. Sa formation dans la réaction de la potasse sur le glycol monochlorhydrique s'explique aisément. En perdant les éléments de l'acide chlorhydrique, cette combinaison chlorée se transforme en oxyde d'éthylène.

$$C^4H^5ClO^2 = C^4H^4O^2 + HCl.$$

L'oxyde d'éthylène est isomérique avec l'aldéhyde. Il s'en distingue par quelques-unes de ses propriétés; il s'en rapproche par d'autres. Sous la pression de 0m7165, il bout à + 13°,5; l'aldéhyde bout à 21°. Comme l'aldéhyde, l'oxyde d'éthylène se dissout dans l'eau en toutes proportions, et se combine au bisulfite de soude pour former des cristaux déliquescents et doués d'une saveur à la fois fraîche et sulfureuse. Mélangé avec l'éther ammoniacal, il ne forme pas ces cristaux bien connus qui caractérisent l'aldéhyde. Le perchlorure de phosphore l'attaque avec une violence extrême et le convertit en chlorure d'éthylène, en même temps qu'il se forme du chloroxyde.

$$PhCl^5 + C^4H^4O^2 = PhO^2Cl^3 + C^4H^4Cl^2.$$

On le voit, ce composé offre quelques-uns des caractères des aldéhydes, et inaugure une nouvelle série de corps qui offrent avec les aldéhydes ordinaires les plus curieuses relations d'isomérie.

En traitant le propylglycol successivement par le gaz chlorhydrique et par la potasse, j'ai obtenu le second terme de cette nouvelle série, l'oxyde de propylène C^6H^6,O^2 isomérique avec l'aldéhyde propionique.

On peut expliquer jusqu'à un certain point les relations d'isomérie qui existent entre les aldéhydes proprement dites et les composés nouveaux dont il s'agit, en admettant que ceux-ci sont les oxydes des

radicaux diatomiques CH et que les aldéhydes constituent les hydrures des radicaux oxygénés monoatomiques.

$$\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H \end{matrix} \qquad (C^4H^4)''O^2 \text{ (1)}$$

Les oxydes d'éthylène et de propylène représentent, à mon avis, les vrais éthers des glycols. A la vérité ce sont les aldéhydes ordinaires qui prennent naissance lorsqu'on déshydrate les glycols par le chlorure de zinc; mais c'est en vertu d'une réaction énergique, beaucoup moins nette que la précédente, et pouvant d'ailleurs donner lieu à une transformation moléculaire du produit, formé à une température élevée. J'avais cru conclure un instant de ces faits que l'aldéhyde pouvait être considérée comme l'éther du glycol. En présence des nouveaux faits que je viens d'exposer, j'abandonne naturellement cette interprétation de mes expériences antérieures.

Sur les relations qui existent entre l'aldéhyde et le glycol, par H. A. GEUTHER (2).

L'auteur rappelle d'abord que dans une communication antérieure (3) il avait émis l'opinion que le glycol devait être envisagé peut-être comme une combinaison d'aldéhyde avec 2 at. d'eau, et que plus tard, ayant trouvé (4) que l'aldéhyde, en se combinant avec l'acide acétique, donnait une combinaison isomérique et non identique avec le glycol diacétique, il avait abandonné cette opinion.

On sait que M. Wurtz, ayant obtenu de l'aldéhyde par le chlorure de zinc, avait cru pouvoir envisager l'aldéhyde comme l'éther du glycol. M. Geuther n'admet pas cette interprétation de l'expérience dont il s'agit. Il rappelle que la glycérine, en perdant de l'eau, donne de l'acroléine, sans que l'on puisse envisager cette substance comme l'éther de la glycérine. L'argument est bon, mais la discussion est aujourd'hui sans objet, M. Wurtz ayant découvert depuis le véritable éther du glycol.

(1) Je fais ici de nouveau cette réserve, qu'il ne faut pas attribuer à ces formules rationnelles une valeur absolue et exagérée, surtout en ce qui concerne l'aldéhyde. Elles représentent certaines réactions dans lesquelles les groupes qui y figurent restent intacts. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 76. [Nouvelle série, T. XXXII.] Janvier 1859.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVI, p. 321.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVI, p. 249.

Les considérations qui terminent la note de M. Geuther nous frappent moins. Ce chimiste cherche à expliquer ce qui se passe dans l'action du chlorure de zinc sur l'alcool, le glycol et la glycérine. Il se fonde sur des considérations relatives à la constitution de ces composés. Voici les formules rationnelles qu'il a découvertes :

$(C^4H^4,HO)HO$	alcool
$(C^4H^2.H^2O^2)\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$	glycol
$(C^6H^3,H^3O^3)\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}$	glycérine

Sur les peroxydes des radicaux contenus dans les acides organiques, par **M. B. C. BRODIE** (1).

Aux séries de combinaisons actuellement connues en chimie organique, M. Brodie en ajoute une nouvelle : elle comprend les peroxydes des radicaux oxygénés contenus dans les acides.

L'acétyle de l'acide acétique, par exemple, forme un peroxyde correspondant à l'eau oxygénée ou au bioxyde de barium. M. Brodie a réussi à préparer deux de ces combinaisons remarquables ; mais la méthode qui les a données est sans doute susceptible d'une application générale, et nous voilà en possession d'une classe de combinaisons entièrement nouvelles et dont l'étude ne peut manquer d'être fructueuse et féconde.

On prépare ces peroxydes par l'action de l'acide organique anhydre ou du chlorure correspondant sur le bioxyde de barium. Il est d'abord nécessaire d'obtenir ce dernier à l'état de pureté parfaite. On y réussit en précipitant par l'eau de baryte la solution de bioxyde de barium dans l'acide chlorhydrique et en séchant dans le vide le précipité ainsi obtenu. Le produit est parfaitement pur, sauf une trace de carbonate; par son aspect il rappelle la magnésie.

Pour obtenir le *peroxyde de benzoyle*, on délaye dans l'eau des quantités équivalentes de chlorure de benzoyle et de bioxyde de barium. Une double décomposition se manifeste et il se forme une substance qui, après une cristallisation, a donné à l'analyse des résultats conduisant à la formule $C^{14}H^{10}O^4$ (2) $= (C^7H^5O)^2O^2$. Cette substance est le peroxyde de benzoyle. Elle renferme un atome d'oxygène de plus que l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 79. [Nouv. série. T. XXXII.] Octobre 1858.

(2) C = 12. H = 1. O = 16.

benzoïque anhydre $C^{14}H^{10}O^3 = (C^7H^5O)^2O$; ou si l'on veut représenter son équivalent par la formule $(C^7H^5O^2)$ un équivalent d'hydrogène de moins que l'acide benzoïque hydraté $C^7H^6O^2$. Ces relations sont les mêmes que celles qui existent entre l'eau H^2O et l'eau oxygénée H^2O^2 ou HO.

Le peroxyde de benzoyle se sépare de sa solution éthérée en gros cristaux brillants. Chauffé au-dessus de 100°, il se décompose avec une faible explosion et avec dégagement d'acide carbonique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse caustique, il se décompose en oxygène et en acide benzoïque.

Pour préparer le peroxyde d'acétyle, on mêle des quantités équivalentes d'acide acétique anhydre et de peroxyde de barium delayé dans l'éther anhydre. Ce mélange, accompagné d'un dégagement de chaleur, doit se faire graduellement. Le liquide éthéré, séparé par le filtre de l'acétate de baryte, est distillé au bain-marie, et le résidu est lavé à l'eau à plusieurs reprises : c'est un liquide visqueux qui constitue le peroxyde d'acétyle. Ce corps est doué d'une saveur très-âcre, la plus petite goutte déposée sur la langue y développe le goût du piment. Délayé dans l'eau, il décolore instantanément le sulfate d'indigo ; il suroxyde l'oxyde manganeux et transforme le prussiate de potasse jaune en prussiate rouge. Traité par l'eau de baryte, il forme du bioxyde de barium et de l'acétate de baryte.

Une seule goutte de peroxyde d'acétyle chauffée sur un verre de montre le brise avec une violente explosion. Pour analyser cette combinaison, on l'a décomposée par l'eau de baryte, on a dosé l'acétate de baryte formé, à l'état de sulfate, et le bioxyde de baryum en dégageant la seconde molécule d'oxygène. Cette analyse conduit à la formule $C^4H^6O^4$.

En terminant son important mémoire, M. Brodie cite plusieurs faits relatifs à l'histoire des peroxydes organiques qu'il a découverts et dont il poursuit l'étude. Il a observé que le peroxyde de benzoyle, soumis à l'action de la chaleur, perd un équivalent d'acide carbonique, et qu'il se forme une substance résineuse, soluble dans l'éther et dans les alcalis, et isomérique avec le benzoate de phényle.

Production de l'acide glycérique par la décomposition de la nitroglycérine, par **MM. WARREN DE LA RUE et HUGO MUELLER** (1).

MM. Warren de la Rue et H. Müller ont obtenu, par la décomposition de la nitroglycérine, abandonnée à elle-même à une température

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 122. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Janvier 1859.

de 30° environ, l'acide glycérique, que MM. Debus et Sococoff ont trouvé parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur la glycérine; parmi ces produits les auteurs signalent l'acide oxalique, et un autre acide formant avec la baryte un sel incristallisable.

Sur l'acide picrique et les picrates, par M. CAREY LEA, (de Philadelphie) (1).

L'auteur de ce mémoire s'est d'abord préoccupé des différences de coloration que peuvent présenter l'acide picrique et les picrates, suivant les différentes matières au moyen desquelles ils ont été préparés.

L'acide picrique pur, qu'il se soit déposé en lames minces d'une solution aqueuse, ou qu'il ait cristallisé en longs prismes dans l'alcool, est d'une couleur jaune clair; mais dans certains cas de préparation, il peut se présenter avec des couleurs différentes, et c'est une chose digne de remarque que, deux fois préparé avec des substances différentes, il ait été décrit deux fois comme un corps nouveau: sous le nom d'acide chrysolépique par M. Schunck, et sous le nom d'acide picranisique par M. Cahours, sans doute à cause des différences que les sels alcalins de ces acides présentaient avec ceux de l'acide picrique ordinaire.

L'acide chrysolépique de M. Schunck, préparé en épuisant l'action de l'acide azotique sur l'aloès, possède une teinte verdâtre, et son sel de potasse est d'un brun noir. On peut communiquer artificiellement aux composés ordinaires cette coloration, en y ajoutant un peu de picramate de potasse; ce qu'on effectue en versant dans la solution picrique une goutte de protochlorure d'étain qui opère une réduction partielle; le picrate de potasse que l'on fait cristalliser de cette solution est alors rouge brun. On obtient le même résultat avec le sel d'ammoniaque.

La ressemblance des sels ainsi colorés artificiellement avec ceux fournis par l'acide chrysolépique, avait conduit M. Carey Lea à penser que ceux-ci ne devaient leur coloration qu'à la formation d'une petite quantité d'acide picramique. Pour le vérifier, l'auteur a traité l'acide chrysolépique par l'acide azotique fumant qui transforme l'acide picramique en acide picrique (2). Mais il n'a ainsi observé aucune modi-

(1) *Silliman's American Journal*. Nov. 1858, *et Chemical Gazette*, no 389, p. 1. Janvier 1859.

(2) Cette réaction, que j'ai fait connaître en publiant mon travail sur l'acide picramique, et dont Gerhardt avait mis en doute l'exactitude, a été vérifiée de nouveau par M. Carey Lea. A. G.

fication de couleur : d'où il a conclu que telle n'était pas la cause de cette coloration. C'est en faisant bouillir avec du noir animal ces sels colorés en rouge qu'il a le plus rapproché leurs teintes de celle des picrates ordinaires.

Quant à l'acide picranisique de M. Cahours, quoique son sel de potasse soit quelquefois coloré en rouge à l'état brut, il est facile d'établir son identité avec l'acide picrique ; car, le plus souvent, ce sel de potasse revêt la couleur jaune clair du picrate ordinaire.

La préparation de l'acide picrique au moyen de la créosote est très-avantageuse, au moyen de l'indigo elle l'est beaucoup moins ; l'acide picrique préparé avec la salicine n'est pas pur, il renferme toujours de l'acide oxalique ; la meilleure méthode consiste, d'après M. Stenhouse, à employer la gomme jaune d'Australie obtenue du *Xanthorrhœa hastilis*.

Quelle que soit la matière employée, il faut, pour obtenir l'acide picrique, la traiter par six ou huit fois son poids d'acide azotique. Voici la marche que décrit M. Carey Lea.

Dans un vase d'une capacité de 2 ou 3 litres, on introduit 150 gr. de gomme d'Australie en morceaux, que l'on recouvre avec 360 gr. d'acide azotique (D = 1,42) ; aussitôt que l'action commence, on ajoute 0,75 lit. d'eau (chaude s'il se peut, mais cela n'est pas essentiel), qui ont dû être mesurés d'avance et prêts à être introduits, car l'action est très-brusque. On chauffe légèrement ; pendant deux heures environ, la masse mousse beaucoup, et s'il y a danger qu'elle ne déborde, on introduit de l'eau froide, mais aussi peu que possible, et l'on doit, en réglant le feu convenablement, tâcher d'éviter son emploi. Peu à peu la masse se rasseoit ; l'on continue de chauffer jusqu'à ce que le volume soit réduit de moitié, et même moins. On ajoute alors 150 gr. du même acide, et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que le liquide soit ramené au volume qu'il occupait avant cette addition. Il faut encore de 120 à 200 gr. d'acide nitrique pour compléter l'opération. Après cette dernière addition, on chauffe jusqu'à ce que le volume ne soit plus que de 120 à 150 cc. Après refroidissement on trouve une masse d'acide picrique plus ou moins solide, suivant le point auquel on a conduit la dernière concentration.

L'auteur purifie l'acide picrique ainsi préparé en le lavant d'abord à deux reprises à l'eau froide, le dissolvant ensuite dans l'eau bouillante, ajoutant 8 à 10 gouttes d'acide sulfurique par demi-litre de cette solution, faisant bouillir, filtrant, saturant par le bicarbonate de potasse cristallisé, purifiant par deux cristallisations le picrate de po-

tasse ainsi obtenu, et décomposant enfin ce sel par l'acide chlorhydrique (1).

D'après M. Carey Lea, le cyanure de potassium doit être ajouté à la liste des agents réducteurs capables de transformer l'acide picrique en acide picramique. La réaction est si nette qu'elle peut servir à reconnaître les cyanures.

M. Carey Lea a examiné ensuite un grand nombre de picrates; nous résumerons rapidement ses observations:

Picrate de baryte. — Cristaux prismatiques, dichroïques; dans la capsule où ils ont cristallisé, ils paraissent jaune pâle, avec des sommets rouges.

Picrate de glucine. — Cristaux jaune d'or obtenus en dissolvant le carbonate de glucine dans une solution aqueuse chaude d'acide picrique.

Picrate d'alumine. — Obtenu en mélangeant des solutions chaudes de chlorure d'aluminium et de picrate d'ammoniaque.

Picrate de protoxyde de manganèse. — C'est le plus beau et le plus intéressant des picrates; on le prépare en dissolvant le carbonate de manganèse dans l'acide picrique; il forme de longs prismes rhomboïdaux, fortement dichroïques, jaune pâle quand on les regarde dans l'axe, rouge saumon dans toute autre position; chauffé sur la lame de platine, il se colore en rouge.

Picrate de protoxyde de fer. — Isomorphe avec le sel de manganèse, il cristallise en gros prismes d'un jaune verdâtre; il ne paraît pas dichroïque; quoique oxydable, il est assez permanent pour pouvoir cristalliser à l'air libre.

Picrate de peroxyde de fer. — L'acide picrique ne dissout qu'une portion insignifiante de peroxyde de fer; mais, en précipitant avec précaution le picrate de baryte par le sulfate de fer, on obtient le picrate de peroxyde en petits prismes jaune rougeâtre et en aiguilles jaunes douées d'une réflexion améthyste.

Picrate de cobalt. — On le prépare en traitant du chlorure de cobalt par du picrate de soude; il cristallise en beaux cristaux d'un brun mbré.

Picrate de nickel. — L'oxyde de nickel hydraté se dissout aisément dans les solutions aqueuses chaudes d'acide picrique; les cristaux verts

(1) On peut d'un seul coup purifier l'acide picrique en pâte du commerce en le saturant par la potasse caustique, laissant refroidir, et pressant dans une chausse en feutre la masse de picrate de potasse ainsi obtenu; les matières résineuses filtrent à travers le tissu, et il reste dans la chausse une sorte de galette de picrate de potasse presque sec, qui, traité par l'acide sulfurique étendu, donne du premier coup de l'acide picrique très-pur et en très-beaux cristaux. A. G.

que donne l'évaporation ont quelquefois un pouce et demi et même plus de longueur.

Picrate de nickel ammoniacal. — C'est un sel très-beau, mais très-instable, qu'on obtient en traitant par un picrate soluble une solution ammoniacale de chlorure de nickel ; il se forme un précipité jaune très-bien cristallisé ; il est décomposable même par l'eau froide qui lui enlève tout l'acide picrique et l'ammoniaque, pour ne laisser que de l'oxyde de nickel hydraté.

Picrate de protoxyde de chrome. — L'acétate de protoxyde de chrome dissous dans de l'acide picrique donne une solution brune qui ne cristallise pas.

Picrate de sesquioxyde de chrome. — Le carbonate de chrome basique bouilli avec de l'acide picrique donne une solution verte qui ne fournit pas de cristaux ; on peut cependant obtenir de petites aiguilles vertes en précipitant avec précaution le sulfate de sesquioxyde de chrome par le picrate de baryte.

Picrate de zinc. — Cristallise en petits prismes efflorescents.

Picrate de cadmium. — Il se présente en très-beaux cristaux isomorphes avec les sels de manganèse et de fer ; il est un peu plus clair et moins dichroïque que le premier.

Picrate de cuivre ammoniacal. — Ce sel ressemble beaucoup au sel correspondant de nickel ; c'est un précipité très-volumineux, qui se décompose par l'eau, en déposant de l'hydrate de cuivre bleu. Il est d'un jaune verdâtre.

Picrate de peroxyde de mercure. — Le carbonate de peroxyde de mercure se dissout aisément dans l'acide picrique, et donne par l'évaporation des aiguilles orangées brillantes, très-solubles dans l'eau.

Picrate d'argent. — Il est presque insoluble ; on l'obtient en belles aiguilles, en mélangeant du nitrate d'argent dissous dans une solution de picrate de magnésie.

Picrate d'urée. — Cette belle combinaison s'obtient aisément en dissolvant l'urée dans l'acide picrique ; elle cristallise en groupes de belles aiguilles inaltérables à l'air.

Picrate de quinine. — Les picrates alcalins ajoutés à une solution de sulfate de quinine précipitent une poudre jaune clair insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool ; en laissant évaporer cette solution alcoolique dans un verre de montre, on obtient de petites aiguilles jaunes.

Recherches sur les bases phosphorées, urées mixtes de l'azote et du phosphore, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

Quand on attaque la triéthylphosphine (2) par le sulfocyanure de phényle, il se produit un dégagement de chaleur considérable, et la matière se prend en masse par le refroidissement; il se forme, dans ces circonstances, une substance nouvelle qui, reprise par l'éther, cristallise en aiguilles d'un jaune d'urane, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acool, fusibles à 61°, et se décomposant à une température plus élevée.

Cette substance se dissout dans les acides étendus et forme des sels très-bien cristallisés, mais peu stables; sa composition est représentée par la formule :

$$C^{26}H^{20}AzPS^2.$$

Ce qui montre qu'elle est formée par l'union directe du sulfocyanure de phényle et de la triéthylphosphine :

$$C^{14}H^5AzS^2 + C^{12}H^{15}P = C^{26}H^{20}AzPS^2.$$

On peut écrire sa formule ainsi :

$$\left.\begin{matrix} & (C^2S^2)'' \\ & (C^4H^5)^2 \\ (C^4H^5) & (C^{12}H^5) \end{matrix}\right\} AzP$$

Ce qui fait de ce corps intéressant une urée où la moitié de l'azote a été remplacée par du phosphore, où l'oxygène a fait place au soufre, et où le phényle et l'éthyle se sont substitués à l'hydrogène.

On a en effet :

$$\text{urée ordinaire} = \left.\begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Le peu de stabilité des sels que forme la nouvelle combinaison vient à l'appui de cette hypothèse : on sait en effet que les urées fournissent des sels très-instables; l'auteur n'a examiné que les trois suivants :

l'hydrochlorate $C^{26}H^{20}AzPS^2,HCl.$
l'hydrobromate $C^{26}H^{20}AzPS^2,HBr.$
et le sel de platine $C^{26}H^{20}AzPS^2,HCl,PtCl^2.$

Elle se combine aux iodures de méthyle et d'éthyle; on obtient, avec l'iodure de méthyle, de longues aiguilles jaune d'or,

$$C^{26}H^{20}AzPS^2,\ C^2H^3I,$$

qui, soumises à l'action de l'oxyde d'argent, fournissent une nouvelle base

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 1014. Décembre 1858.
(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 116.

qui est un oxyde hydraté correspondant à l'hydrate d'oxyde d'ammonium.

$$(C^2H^3),\ (C^2S^2)''(C^4H^5)^3(C^{12}H^5)\left.\begin{matrix}AzP\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Cet oxyde est très-instable, et se dédouble en sulfocyanure de phényle et en oxyde hydraté de méthyltriéthylphosphonium.

Le sulfocyanure d'allyle s'échauffe aussi avec la triéthylphosphine et semble donner un produit correspondant à l'urée précédente.

La triéthylarsine s'attaque difficilement par le sulfocyanure de phényle, mais au bout de quelques jours le mélange de ces deux corps se prend en masse.

En résumé, ce travail présente un exemple saillant de la persistance du groupement *urée* et montre que dans cette classe de corps il n'est pas un élément qui ne puisse être remplacé par un autre doué de propriétés semblables.

Recherches de la nicotine dans des cadavres enfouis depuis longtemps et après la putréfaction des matières animales, par **M. AUGUSTE MELSENS** (1).

M. Auguste Melsens, frère de M. le professeur L. Melsens, a fait ses premières expériences sur des organes d'animaux empoisonnés en 1851 et qui avaient servi aux recherches sur la nicotine publiées par M. Stas. Deux langues de chiens empoisonnés avaient été placées dans une conserve enfouie dans la cave du laboratoire de l'école vétérinaire de Bruxelles en 1853. Ces caves furent inondées en 1853, et l'eau pénétra dans la conserve imparfaitement bouchée. En 1858, la matière extraite de la conserve fut soumise à une série de traitements propres à y déceler la présence de la nicotine. Il en a été de même à l'égard d'autres organes empoisonnés, puis abandonnés à la putréfaction et examinés au bout de plusieurs années. De ces recherches M. Melsens conclut :

1° Qu'on peut déceler la nicotine longtemps après la mort.

2° Que les phénomènes de la putréfaction lente, à une basse température et à l'abri du contact de l'air, ne la détruisent pas.

3° Que les sels de nicotine semblent mieux résister aux phénomènes de la putréfaction, et qu'on peut isoler cette base de manière à la caractériser complétement.

4° Qu'à une température élevée, et en présence de l'air dans les circonstances où la base peut se volatiliser ou s'altérer, on obtient des ré-

(1) *Bulletin de l'Académie Royale de médecine de Belgique,* 2e série, T. I, N° 9.

sultats complétement négatifs, même en usant des procédés classiques par M. Stas.

Amidon et cellulose. Observations sur des analogies remarquables et des différences caractéristiques entre ces deux principes immédiats, par **M. Payen** (1).

On connaît (2) l'intéressante découverte de M. Schweizer, qui a établi que la cellulose et l'amidon sont dissous par la solution de l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque.

M. Cramer, mettant à profit ces indications, a fait au microscope un certain nombre d'expériences desquelles il a conclu que la cellulose se dissout dans ce réactif, mais que l'amidon y reste insoluble.

M. Payen, à qui la science est redevable de la connaissance des analogies et des différences qui existent entre l'amidon el la cellulose, frappé de l'importance de ces résultats inattendus, et mû par le désir d'élucider la question de la solubilité ou de la non-solubilité de l'amidon dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, vient de reprendre l'étude de ces faits et d'en signaler d'autres pleins d'intérêt.

La cellulose, extraite des végétaux ou des enveloppes des tuniciers, est dissoute avec facilité, toutes les fois qu'elle est pure; mais lorsqu'elle est pénétrée de matière incrustante, ou injectée de silice, de substances grasses ou azotées, elle est protégée, en très-grande partie, contre l'action du réactif.

La solution est d'un beau violet; saturée par un léger excès d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, elle laisse déposer la cellulose à l'état de flocons granuleux blancs. Cette matière n'est pas désagrégée chimiquement, car elle ne se colore pas directement par l'iode; il faut, pour que la coloration apparaisse, que la désagrégation ait été opérée au moyen de l'acide sulfurique; elle constitue donc la cellulose à l'état de pureté. Non-seulement la cellulose est précipitée de sa solution par les acides qui agissent en dissolvant l'oxyde de cuivre, mais il suffit, pour l'obtenir, de saturer en partie l'ammoniaque, ou même d'ajouter à la liqueur un très-grand excès d'eau. Seulement, dans ce dernier cas, la cellulose est en flocons légers blanchâtres, retenant de l'oxyde de cuivre.

L'amidon en grains est attaqué par l'oxyde de cuivre ammoniacal, et il en résulte une combinaison qu'on peut appeler amylate de cui-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 67. Janvier 1859.

(2) *Répertoire de Chimie appliquée*, T. I, p. 72.

vre; mais ce composé ne se dissout pas. L'amidon se gonfle seulement sous l'influence de vingt fois son volume de réactif et s'unit à l'oxyde pour former une matière solide qui occupe un volume dix fois plus grand.

Le composé, lavé à l'eau, puis séché, retient 12,75 pour 100 d'oxyde de cuivre, et on peut porter cette proportion jusqu'à 15,28 pour 100.

Cet amylate, traité par l'ammoniaque, ne perd que graduellement sa belle coloration violette, à mesure que l'oxyde de cuivre est dissous; quand la proportion d'oxyde est devenue très-faible, l'amidon se gonfle beaucoup plus et finit par se dissoudre.

Mis en contact à froid avec un acide même faible (acide chlorhydrique à 0,05) il se gonfle et se dissout en ne laissant de chaque grain que la couche enveloppante considérablement agrandie et colorable en violet; la solution est limpide et contient de l'amidon désagrégé, car elle donne, avec l'iode, le composé violet doué d'une teinte très-foncée et présentant une stabilité remarquable; celui-ci est décoloré par l'ammoniaque, et quand l'alcali est chassé par l'évaporation, la nuance reparaît avec son intensité primitive.

On peut, par l'emploi de ce nouveau réactif, dissoudre les cellules de la pomme de terre et en gonfler l'amidon, et comme son volume devient dix fois plus considérable, on a un moyen rapide et commode de déterminer la quantité de matière féculente que contient un tubercule.

CHIMIE ANIMALE

Sur la composition des vers à soie, par M. E. Peligot (1).

Il résulte des expériences de M. Lassaigne que la peau des vers à soie est formée par la chitine, cette matière azotée qui constitue les élytres des coléoptères.

L'aspect de cette substance, sa résistance aux agents chimiques, conduisaient naturellement à supposer dans la peau des vers à soie l'existence de la cellulose; M. Peligot, qui, depuis plusieurs années, avait fait de vains efforts pour y constater la présence de cette matière, est enfin parvenu à l'isoler par l'emploi du réactif de M. Schweizer.

Il commence par détruire la matière azotée qui existe dans la chi-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 1034. Décembre 1858.

tine par une série de traitements à la potasse, au permanganate de potasse, au sulfite de soude et à l'acide chlorhydrique, et c'est sur le résidu qu'il fait agir l'oxyde de cuivre ammoniacal en dissolution (1).

Une faible portion de matière se dissout; la liqueur est filtrée sur de l'amiante, et traitée par l'acide chlorhydrique qui en précipite une matière gélatineuse présentant tous les caractères de la cellulose pure.

De ces faits, il résulte que la cellulose trouvée dans une classe d'animaux inférieurs, les tuniciers, existe aussi dans la peau des vers à soie, et que la chitine n'est probablement pas une substance particulière, mais un mélange ou une combinaison de deux substances organiques; l'une non azotée, la cellulose, transformable en glucose, comme M. Berthelot l'a démontré récemment (2); et l'autre azotée, appartenant probablement par sa composition à la classe des substances albuminoïdes.

Sur l'existence de la matière glycogène dans le placenta, par M. CLAUDE BERNARD (3).

Le rôle physiologique du placenta n'a pas encore été précisé d'une manière bien nette.

M. Bernard vient de constater qu'entre autres usages, il est destiné, pendant les premiers temps du développement du fœtus, à accomplir les fonctions glycogéniques du foie, car on y rencontre des cellules remplies de matière glycogène tant que le foie fœtal n'est pas développé, et ces cellules s'atrophient dès que cet organe peut remplir ses fonctions.

La matière glycogène n'existe que dans une portion déterminée du placenta; elle est renfermée dans des cellules épithéliales ou glandulaires agglomérées en masses blanchâtres.

On l'extrait avec facilité et en abondance, en faisant bouillir avec de l'eau les cellules broyées dans un mortier.

Cette substance se dissout dans l'eau, qui devient laiteuse, et se précipite par l'alcool et l'acide acétique cristallisable; avec l'iode elle prend une teinte vineuse que la chaleur fait disparaître; sous l'influence de la diastase animale ou végétale ou des acides énergiques, elle se convertit en dextrine et en glucose; en un mot, elle présente dans

(1) M. Peligot prépare cette solution très simplement en faisant passer plusieurs fois de l'ammoniaque sur du cuivre en tournure placé dans une allonge verticale, et il s'arrête quand la liqueur a pris une teinte bleu foncé.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 69.

(3) *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 77. Décembre 1858.

son mode d'extraction et dans ses propriétés l'identité la plus parfaite avec la matière glycogène du foie.

Expérience sur la fonction glycogénique du foie, par **M. le Dr PAVY**(1).

Le but que s'est proposé M. Pavy dans ses expériences est d'établir si le sucre rencontré dans le foie, après la mort, est une représentation exacte de ce qu'il contient pendant la vie, ou s'il est seulement le résultat d'une action produite *post mortem*. Pour cela, il a cherché à placer la matière glycogène de M. Bernard dans des conditions telles qu'elle ne pût se transformer en sucre après la mort ; dans ce but, il a injecté dans la veine-porte, aussitôt que possible après la mort, une solution concentrée de potasse, réactif qui possède la propriété de conserver la matière glycogène sans altération ; il a reconnu ainsi qu'un foie traité de cette manière contenait à peine des quantités appréciables de sucre, tandis qu'un foie abandonné quelque temps après la mort, et traité de même, contenait les quantités de sucre ordinaires. On arrive aux mêmes résultats en soustrayant complétement le foie à la chaleur ; pour cela, on le place, sitôt après la mort, dans un mélange réfrigérant.

M. Pavy propose de donner à la matière glycogène de M. Bernard le nom d'hépatine. Il pense que sa véritable destination dans le corps vivant est encore à établir ; il faudrait démontrer comment il se fait qu'elle résiste si bien à la transformation en sucre pendant la vie, tandis qu'elle la subit si rapidement après la mort. A cet égard, le fait suivant offre de l'intérêt : Quand une solution d'hépatine à l'état neutre est placée en contact avec la salive, elle se transforme instantanément en sucre ; mais si l'on y ajoute un peu d'acide, d'alcali ou d'alcali carbonaté, c'est à peine si l'on peut constater une légère transformation (2).

(1) *Philosophical magazine*, T. XVII, p. 142, nº 112, February, 1859.

(2) L'assertion de M. Pavy concernant la non-existence du sucre dans le foie avant la mort, soulève une objection : Comment se fait-il que le sang des veines sushépatiques renferme du sucre pendant la vie, tandis que le sang de la veine-porte n'en renferme pas des quantités appréciables, du moins dans les conditions ordinaires ? Si l'observation de M. Pavy est exacte elle tend à démontrer seulement que le sucre ne se forme pas dans le tissu hépatique, mais bien dans le système capillaire de la veine-porte. Au reste le fait de la formation du sucre *post mortem* dans le foie n'a rien de nouveau, M. Cl. Bernard l'avait parfaitement établi. A. W.

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur l'équivalent de l'étain, par **M. VLAANDEREN** (1).

La méthode employée par l'auteur consiste à oxyder un poids donné d'étain par l'acide nitrique et à déterminer le poids de l'acide stannique formé. Les expériences faites en 1851 par M. Mulder, d'après cette méthode, ont donné pour l'équivalent de l'étain le chiffre 58,08. Ce chiffre est trop bas. Berzelius avait trouvé 58,93, et M. Dumas, 59 : ce dernier chiffre représente, d'après M. Vlaanderen, le véritable équivalent de l'étain. Si M. Mulder a obtenu un chiffre plus bas, cela tient, d'après M. Vlaanderen, à cette circonstance que ce chimiste a calciné l'oxyde d'étain dans un creuset de porcelaine à une température où il retient encore des traces d'acide nitrique. Cette calcination ne s'effectue bien que dans un creuset de platine (2). On doit éviter néanmoins de porter le creuset à une température trop élevée, en employant, par exemple, la lampe de Deville, de peur de réduire partiellement l'acide stannique.

Sur les variations que subit la modification du volume moyen de quelques solutions salines sous l'influence de la température, par **M. KREMERS** (3).

Nous devons nous borner à renvoyer le lecteur au mémoire original qui renferme un nombre considérable d'observations, et qui est la suite d'un travail publié dans le même Recueil, t. c., p. 394.

CHIMIE MINÉRALE

Dissolution du soufre dans l'ammoniaque, par **M. BRUNNER** (4).

M. Brunner s'est assuré que lorsqu'on fait digérer du soufre avec de l'ammoniaque à une température de 70° R., une portion s'en dissout en

(1) *Scheikundige Verhandelingen*, T. II, p. 150.

(2) Voir à cet égard le Mémoire de M. Dumas. *Ann. de Chimie et de Physique*, 3me sér. T. LV, p. 154.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 360. 1858. N° 11.

(4) *Dingler's polytechnisches Journal*, T. CL, p. 371. *Chemisches Centralblatt*, Nouv. sér., IV, p. 27. Janvier 1859.

communiquant à la liqueur une teinte jaune. Lorsqu'on sature la solution par l'acide chlorhydrique, il s'y forme un léger précipité de soufre; la liqueur filtrée ne renferme pas une trace d'acide sulfurique.

La solution jaune donne avec l'acétate de plomb un précipité brun rouge. On peut la conserver sans altération dans des vases bouchés. Exposée à l'air, elle se trouble en laissant déposer du soufre; il se forme en même temps une trace d'acide sulfurique.

Action comparée du mercure sur le soufre cristallisable et le soufre insoluble, par **M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES** (1)

1 gramme de soufre amorphe et insoluble extrait de la fleur de soufre et 1 gramme de soufre rendu cristallisable ont été introduits séparément avec 60 grammes de mercure dans deux flacons qu'on a secoués simultanément.

On a comprimé les produits obtenus, et on a pesé le mercure écoulé.

Le soufre cristallisable avait retenu 3gr,95 de mercure. Le soufre insoluble n'en avait retenu que 1gr,12.

On a dosé plus exactement le soufre combiné en traitant par l'acide chlorhydrique le sulfure de mercure, et en recueillant l'hydrogène sulfuré résultant de cette réaction.

Le soufre cristallisable donnait 22cc à 25cc de gaz quand le soufre insoluble en fournissait de 1cc,5 à 2cc,5.

Dans une autre expérience, le soufre cristallisable a produit 41cc d'hydrogène sulfuré, et le soufre insoluble en a dégagé 7cc,5.

L'auteur fait remarquer que la cohésion était aussi égale que possible dans les échantillons de soufre qu'il a employés, et par suite qu'on ne peut mettre en doute la corrélation qui existe entre l'état physique du soufre et son aptitude à entrer en combinaison.

Sur l'acide chlorarsénieux, par **M. William WALLACE** (2).

Lorsqu'on fait bouillir du chlorure d'arsenic dans une petite cornue dont le col est relevé, et qu'on y ajoute par petites portions de l'acide arsénieux cristallisé, celui-ci se dissout jusqu'à ce que la liqueur renferme environ parties égales des deux substances. On peut aussi préparer cette solution d'acide arsénieux dans le chlorure d'arsenic, en

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 398. Février 1859.

(2) *Philosophical Magazine*, T. XVI, p. 358. *Chemisches Centralblatt*, Nouv. sér., 4e année, p. 60. Janvier 1859.

dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sur de l'acide arsénieux pulvérisé jusqu'à ce que celui-ci ait disparu. Lorsqu'on distille la solution, préparée de l'une ou de l'autre manière, jusqu'à ce qu'elle commence à mousser et qu'on la laisse ensuite refroidir, elle se sépare en deux couches, dont l'une est pâteuse, tandis que l'autre est liquide. La masse pâteuse est l'acide chlorarsénieux $AsCl^3 + 2AsO^3$ ou $AsClO^2$, substance transparente brune, fumant à l'air et laissant dégager, lorsqu'on la distille, du chlorure d'arsenic, tandis qu'il reste dans la cornue une masse vitreuse renfermant $2AsO^3 + AsClO^2$.

La couche liquide qu'on a séparée de l'acide chlorarsénieux constitue le corps $AsCl^3\ AsO^3$; elle possède la même composition que la solution saturée d'acide arsénieux dans le chlorure d'arsenic.

En dissolvant le chlorure d'arsenic dans la plus petite quantité d'eau possible, et en abandonnant la solution pendant quelques jours dansdes vases bouchés, on voit s'en déposer des cristaux que l'auteur envisage comme de l'acide chlorarsénieux, et auxquels il attribue la composition $AsClO^2 + 2HO$. Il décrit aussi une combinaison d'acide chlorarsénieux avec l'ammoniaque, aiguilles blanches nacrées renfermant $2AzH^4Cl + AsClO^2$.

Un procédé de préparation facile du chlorure d'arsenic consiste à dissoudre de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, et à ajouter à la solution son volume d'acide sulfurique concentré. Il se précipite du chloride arsénieux pur.

Sur les solutions des sels de sesquioxyde de manganèse, par M. Henri ROSE (1).

Le sesquioxyde de manganèse est une base faible que l'eau précipite de plusieurs de ses sels à l'état d'hydrate. Un excès d'acide même ne peut pas le tenir en dissolution : M. Carius a montré que le sulfate de sesquioxyde de manganèse n'est soluble dans un excès d'acide sulfurique que lorsqu'il est mélangé de protoxyde de manganèse. La solution est de couleur pourpre. Un grand excès d'eau en précipite tout le sesquioxyde, le protoxyde restant dans la liqueur.

Ces solutions de sesquioxyde de manganèse ont été souvent confondues avec celles de l'acide permanganique.

Celle du phosphate présente plusieurs particularités intéressantes,

Le sesquioxyde, l'oxyde salin et le peroxyde de manganèse, les acides manganique et permanganique chauffés avec de l'acide phosphorique

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 289. 1858. N° 10.

sirupeux, s'y dissolvent. Cette solution, chauffée jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser, prend une belle couleur bleue analogue au bleu du verre de cobalt. A froid, cette couleur passe au pourpre et la solution aqueuse ressemble tout à fait à celle du permanganate de potasse. Cependant elle renferme du sesquioxyde de manganèse que l'eau ne peut pas précipiter, même à l'ébullition. L'hydrate de potasse y produit un précipité brun, et la liqueur devient incolore.

Une solution d'oxyde de chrome dans la potasse, faite à la température ordinaire, en précipite de l'oxyde brun de manganèse; la liqueur filtrée est incolore et ne renferme pas trace de chromate de potasse, ce qui devrait avoir lieu si elle renfermait de l'acide permanganique.

L'ammoniaque colore la solution en brun; après cette addition, le sulfhydrate d'ammoniaque n'en précipite plus de sulfure de manganèse.

Le carbonate de soude y produit un précipité brun clair, et la liqueur reste colorée en brun. Le sulfhydrate précipite au bout d'un temps assez long du sulfure de manganèse.

L'acide oxalique brunit immédiatement la solution rouge et la décolore après quelque temps. L'acide chlorhydrique lui donne la couleur du chlorure manganique lorsqu'elle est concentrée; une addition d'eau la ramène à la couleur pourpre. Cet acide, même à chaud, ne décolore pas la liqueur; mais la décoloration se produit rapidement lorsqu'on chauffe après addition d'acide chlorhydrique et d'un peu de sucre. L'acide azotique, renfermant un peu d'acide hypoazotique, réduit immédiatement le phosphate de sesquioxyde de manganèse.

Le carbonate de baryte décolore la solution en précipitant du phosphate manganique rouge; la liqueur filtrée ne renferme plus de matières fixes. Le précipité rouge se dissout dans les acides, et après séparation de la baryte par l'acide sulfurique, la solution présente toutes les propriétés qu'elle possédait primitivement.

Le ferrocyanure de potassium donne avec la solution un précipité verdâtre et le ferricyanure un précipité brun.

Si l'on chauffe fortement la solution de sesquioxyde de manganèse dans l'acide phosphorique sirupeux, elle se décolore et la masse renferme ensuite du protoxyde de manganèse. Il faut pour cela une fusion maintenue longtemps, lorsque la quantité de matière est un peu considérable. Le chlorate ou l'azotate de potasse réoxydent le phosphate.

En fondant du protoxyde de manganèse ou un sel de protoxyde avec de l'acide phosphorique sirupeux, on obtient une masse limpide incolore, complétement soluble dans l'eau, et que les moindres traces d'un

oxyde supérieur de manganèse colorent en pourpre. Chauffée à l'air, elle se colore en pourpre, mais jamais très-fortement.

La potasse ne forme pas immédiatement un précipité dans la solution incolore ; à la longue la liqueur brunit à partir de la surface, et il se dépose un précipité brun d'hydrate de sesquioxyde.

L'ammoniaque ne produit aucun changement dans la liqueur ; mais lorsqu'on chauffe celle-ci, il se forme un précipité de métaphosphate de protoxyde de manganèse qui ne se redissout pas dans beaucoup d'eau.

Le sulfhydrate d'ammoniaque et l'azotate d'argent ne précipitent pas la solution ammoniacale.

Le carbonate de baryte en précipite complétement le métaphosphate manganeux. En reprenant par l'acide chlorhydrique et en éliminant la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on obtient une solution dans laquelle la potasse produit un précipité blanc qui brunit rapidement. L'ammoniaque donne aussi un précipité blanc que le sulfhydrate ne transforme pas en sulfure de manganèse.

C'est à la formation de ce sesquioxyde de manganèse qu'est due la coloration pourpre qui se produit lorsqu'on ajoute à une liqueur renfermant du protoxyde de manganèse une petite quantité d'une solution d'oxyde puce de plomb dans l'acide azotique faible. Cette réaction, indiquée par M. Walter Crum, est certainement la plus sensible pour reconnaître le manganèse par voie humide.

Dans plusieurs circonstances où l'on avait admis la production d'acide permanganique, c'est en réalité du sesquioxyde de manganèse qu'on avait obtenu.

Sur quelques sels de cérium et de lanthane,
par M. M. HOLZMANN (1).

En employant, pour la préparation des combinaisons du cérium, le procédé indiqué par M. Bunsen (2), on obtient un sel double très-bien cristallisé qui renferme l'oxyde Ce^3O^4. Ce sel est le type d'une série de composés dont M. Holzmann a obtenu et décrit un certain nombre.

Voici comment on opère pour préparer ces sels.

La cérite de Suède, réduite en poudre fine, est mélangée avec de l'acide sulfurique concentré de manière à former une bouillie épaisse, qu'on dessèche ensuite au bain de sable. On pulvérise le résidu, on le reprend à plusieurs reprises par l'eau bouillante, et à la fin par l'acide azotique étendu. Les liqueurs sont précipitées par l'acide sulfhydrique et le précipité est séparé par filtration : on fait bouillir la liqueur fil-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 321, 1858. N° 22.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*. 3e série, T. LII, p. 498. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CV, p. 40. [Nouv. série, T. XXV.]

trée et on la précipite par l'acide oxalique après addition d'une forte proportion d'acide chlorhydrique. Une portion de l'oxyde de cérium reste dissoute, mais celui qui est précipité est pur de chaux. On lave les oxalates à l'eau bouillante par décantation, on les sèche et on les mélange avec la moitié environ de leur poids de magnésie blanche, en ajoutant de l'eau pour rendre le mélange plus intime ; on sèche, et on chauffe au rouge sombre, dans une capsule de porcelaine, en remuant continuellement. On s'arrête quand une portion de la matière se dissout sans résidu dans l'acide azotique concentré ; tout le cérium est alors transformé en oxyde.

On redissout les oxydes calcinés dans l'acide azotique bouillant ; on chasse l'excès d'acide par évaporation, et on dissout dans l'eau les cristaux qui se forment par le refroidissement. Pour cela on broie 100 grammes du sel avec 100 grammes d'eau, on filtre rapidement la solution et on ajoute la liqueur à deux litres d'eau bouillante additionnés de 12 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Il se sépare un sulfate basique de cérium, parfaitement pur, qu'on lave avec de l'eau renfermant la même porportion d'acide sulfurique. Il faut que cette eau ait été préalablement bouillie et qu'on la fasse bouillir encore pendant quelques instants après y avoir introduit le précipité, pour éviter qu'il ne reste du cérium en dissolution.

Le sulfate basique de cérium est transformé en hydrate d'oxyde céroso-cérique, par digestion avec de la potasse caustique. Cet hydrate est lavé à l'eau, puis avec l'eau acidulée d'acide acétique, pour enlever la potasse qui reste mélangée à l'oxyde, et enfin lavé de nouveau à l'eau bouillante.

L'hydrate ainsi préparé est assez facilement soluble dans les acides concentrés. Avec l'acide chlorhydrique, il donne lieu à un dégagement de chlore et à une solution incolore de chlorure de cérium. La dissolution devient beaucoup plus facile lorsqu'on ajoute aux acides un agent réducteur, comme l'acide sulfureux. La solution azotique est d'un beau rouge orange, et renferme le cérium sous forme d'oxyde céroso-cérique.

Pour obtenir les sels doubles qui font l'objet de ce travail, on mélange des quantités proportionnelles des solutions des deux sels simples, et l'on fait cristalliser. On sépare les cristaux ; on les redissout et on fait recristalliser. S'il n'y a pas combinaison, mais simple mélange, l'azotate de cérium se sépare, au moment où l'on essaye de redissoudre le produit, à l'état de sel basique.

Azotate double d'oxyde céroso-cérique et de potasse. — En mélangeant des solutions concentrées d'azotate d'oxyde céroso-cérique et d'azotate

de potasse, et en abandonnant la liqueur sous une cloche renfermant de la chaux vive et du chlorure de calcium, on obtient un sel rouge orangé, en beaux prismes hexagonaux. On sépare ces derniers des cristaux d'azotate de potasse formés en même temps, et on fait recristalliser. Le sel double obtenu est déliquescent ; il devient rouge de sang quand on le chauffe, décrépite et fond en émettant des vapeurs rutilantes : quand on le calcine dans un courant d'acide carbonique, il laisse du carbonate de potasse et de l'oxyde céroso-cérique.

On dose dans ce sel l'oxyde céroso-cérique par la méthode iodométrique indiquée par M. Bunsen (1), en ayant soin de chasser, au moyen d'un courant d'acide carbonique, l'air du petit matras dans lequel on opère.

On précipite par l'oxalate d'ammoniaque le chlorure céreux produit ; on filtre l'oxalate de cérium, on sèche et on calcine. Le poids de l'oxyde céroso-cérique doit concorder avec celui que donne la méthode des volumes.

La détermination de l'eau a dû être faite avec des précautions particulières, parce que l'acide azotique du sel commence à se décomposer avant que toute l'eau soit chassée. On est parvenu à la doser exactement en chauffant le sel dans un tube à combustion traversé par un courant d'acide carbonique, et en recueillant l'eau dans un tube à chlorure de calcium, après avoir fait passer les gaz sur de l'oxyde de plomb et sur du cuivre réduit chauffé au rouge.

Dans la nacelle de porcelaine où l'on avait placé le sel, il reste un résidu qui peut servir à doser les bases.

On trouve pour ce sel la formule

$$\left.\begin{matrix}2KO\\CeO\end{matrix}\right\}3AzO^5+Ce^2O^3,3AzO^5+3Aq.$$

En mélangeant des solutions d'azotate d'oxyde céroso-cérique et de bichromate de potasse, avec addition d'un peu d'acide azotique, on obtient, par l'évaporation, des cristaux qui ne renferment que du cérium, de la potasse et de l'acide azotique. Le cérium y est contenu sous forme d'oxyde céroso-cérique.

Azotate double d'oxyde céroso-cérique et de magnésie. — Ce sel s'obtient, à l'état de mélange avec d'autres sels doubles, dans le traitement de la cérite pour l'extraction de l'oxyde de cérium pur. Il est rouge orangé ; il devient opaque à l'air après quelque temps, et se dissout très-facilement dans l'eau.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLI, p. 360.

Sa composition est représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}2MgO\\CeO\end{matrix}\right\}3AzO^5+Ce^2O^3,3AzO^5+16Aq.$$

Le *sel de zinc* offre des propriétés et une composition analogues à celles du composé précédent. Il renferme 18 équivalents d'eau de cristallisation.

Le *sel de nickel* présente une composition plus compliquée :

$$\left.\begin{matrix}NiO\\CeO\end{matrix}\right\}3AzO^5+Ce^2O^3,3AzO^5+NiO,HO+24Aq.$$

Il s'obtient très-facilement, en beaux cristaux verts assez solubles dans l'eau et déliquescents. Ces cristaux sont rhomboédriques avec une disposition tabulaire. Ils présentent, outre le rhomboèdre primitif de 110°,46′, un rhomboèdre e′, de 82°43′ et la base a′ qui fait avec les faces P un angle de 139° 1′ (1). L'analyse de ce sel est très-difficile, parce que le nickel ne peut être séparé du cérium qu'avec la plus grande peine. On y parvient en traitant, par l'acide sulfurique concentré, le résidu du sel calciné, chassant l'excès d'acide dissolvant dans l'eau additionnée d'acide sulfureux, ajoutant un grand excès d'acide tartrique pur, neutralisant par l'ammoniaque et précipitant par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le moindre excès de sulfhydrate précipite un peu de cérium à l'état d'hydrate de protoxyde. Il faut alors laisser digérer la liqueur très-longtemps au bain-marie ; le cérium se redissout, mais en même temps un peu de nickel. Après filtration du sulfure de nickel, on neutralise de nouveau la liqueur, et on la traite une seconde fois comme précédemment. Lorsqu'elle ne se colore plus en brun par l'addition d'ammoniaque et de sulfhydrate, on évapore, on calcine et on pèse. Comme contrôle, on redissout l'oxyde de cérium obtenu dans l'acide sulfurique, on précipite par l'oxalate d'ammoniaque et on calcine.

Il existe encore un autre sel double, renfermant le nickel et le cérium dans le même rapport que les sels décrits plus haut.

L'azotate de soude ne donne, avec l'azotate d'oxyde céroso-cérique, que très-difficilement de petits cristaux, qui se décomposent par la dissolution en reproduisant les deux sels élémentaires.

Les azotates de chaux, de baryte, de fer, de chrome, de cobalt, de manganèse, de plomb et de cuivre, n'ont pas donné des sels doubles avec le nitrate céroso-cérique.

Pour obtenir les sels de lanthane, l'auteur emploie la liqueur qui reste, dans la préparation du cérium, après précipitation du sulfate

(1) Ces mesures sont dues à M. Carius.

du cérium basique. On évapore cette liqueur ; pendant cette opération il se précipite encore beaucoup de sel de cérium qu'on sépare. On chasse l'excès d'acide. On obtient ainsi une masse cristallisée, qu'on reprend par l'eau aiguisée d'acide azotique. On précipite cette solution par l'acide oxalique, on mélange avec de l'hydrocarbonate de magnésie, et on calcine pendant longtemps au rouge sombre.

On fait digérer les oxydes bruns ainsi obtenus avec de l'acide azotique étendu, en ayant soin de maintenir la liqueur neutre et de laisser un excès d'oxyde. Le lanthane, le didyme et la magnésie se dissolvent; le cérium reste à l'état d'azotate basique, qu'on sépare par filtration. On fait bouillir la solution avec de la magnésie pour précipiter les dernières traces de cérium. La liqueur filtrée est de nouveau précipitée par l'acide oxalique, et le précipité calciné est redissous dans l'acide azotique étendu. Pour séparer les terres de la famille de l'yttria, on ajoute une solution saturée de sulfate de potasse, et on laisse reposer quelques jours, en introduisant dans le liquide quelques cristaux de sulfate de potasse. Les sels doubles formés sont lavés avec une solution concentrée de sulfate de potasse, et mis en digestion avec une solution étendue de carbonate de soude. Les carbonates ainsi obtenus sont lavés à l'eau bouillante et dissous dans l'acide sulfurique étendu chaud. On évapore pour chasser l'excès d'acide, on pulvérise le résidu et on le traite par six parties d'eau, en agitant constamment dans un vase dont la température est maintenue à $+ 4^{0}$. La solution est ensuite portée à 35° et exposée quelques heures à cette température : il se forme un précipité qui est lavé avec de l'eau à la même température. Il paraîtrait qu'en opérant ainsi, une partie du didyme précipité se redissout, et qu'au contraire du lanthane dissous se précipite. Le précipité est séché et redissous dans l'eau à $+ 4^{\circ}$, et la solution est maintenue de nouveau à une température qui, cette fois, ne doit pas dépasser 25°. Le sulfate de lanthane se précipite, tandis que le didyme reste en dissolution.

Le sulfate de lanthane ainsi obtenu cristallise en aiguilles blanches hexagonales.

Lorsqu'on calcine l'oxalate de lanthane renfermant des traces de didyme dans un creuset ouvert, sur une lampe à gaz alimentée par un courant d'air, la matière devient brun clair sur les bords. Ce caractère permet de reconnaître la présence du didyme.

Iodate de lanthane. Ce sel s'obtient en ajoutant du sulfate de lanthane à une solution pas trop concentrée d'acide iodique. Il constitue une poudre blanche non cristalline, analogue à l'iodate céreux de M. Rammelsberg CeO, IO^{5}. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus

soluble dans l'eau chaude, et se redissout encore mieux dans l'acide azotique. Sa formule est :

$$LaO,10^5+HO.$$

Azotate double de lanthane et de magnésie. On obtient ce composé en faisant cristalliser un mélange des deux azotates simples. Il est blanc et soluble dans l'eau.

Les cristaux sont des rhomboèdres basés de 109°,30' et dont la base est inclinée sur les faces P de 138° 16'.

Leur composition est représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}MgO\\LaO\end{matrix}\right\}2AzO^5+8Aq.$$

L'analyse de ce sel, comme celle du précédent, donne à peu près 500 pour l'équivalent du lanthane. Ce chiffre ne peut être regardé que comme approximatif, l'auteur n'étant pas parfaitement sûr de la pureté des matières employées.

Préparation du molybdate d'ammoniaque, par M. BRUNNER (1).

Depuis que l'emploi du molybdate d'ammoniaque comme réactif de l'acide phosphorique s'est généralisé dans les laboratoires, plusieurs procédés ont été indiqués pour la préparation de l'acide molybdique. Ordinairement on se procure cet acide en grillant le molybdène sulfuré.

Pour faire cette opération, l'auteur recommande de mêler ce minéral pulvérisé avec son volume de sable quartzeux et de griller ce mélange dans une capsule de platine jusqu'à ce que la masse ait pris une teinte jaune citron. Après le refroidissement, on l'épuise par l'ammoniaque.

Recherches sur les bases mercuriques,
par M. Otto SCHMIEDER (2).

L'auteur passe en revue les différentes théories par lesquelles on a cherché à expliquer la formation des composés ammonio-mercuriques.

M. Guibourt a, le premier, examiné le corps qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde de mercure, et l'a considéré comme une combinaison directe d'ammoniaque et d'oxyde de mercure.

Cette manière de voir a été acceptée et appliquée aux autres combinaisons ammoniacales du mercure, jusqu'au moment où M. Kane a publié sa théorie des amides, d'après laquelle il existerait dans divers

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, T. CL, p. 372. *Chemisches Centralblatt*, Nouv. série, 4e année, T. IV, p. 28. Janvier 1859.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 129.

composés ammoniacaux le radical hypothétique AzH^2 (amidogène), qui, dans ceux qui nous occupent, serait combiné avec du mercure.

D'après cette théorie l'oxyde ammonio-mercurique serait représenté par la formule $HgAzH^2 + 3HgO$ et le précipité blanc par la formule $HgAzH^2 + HgCl$, etc.

M. Millon, qui a remarqué le premier les propriétés basiques énergiques de l'oxyde ammonio-mercurique, sans modifier beaucoup la théorie de M. Kane, a envisagé le corps $3HgO\ HgAzH^2$ comme formant une base dont la combinaison avec l'acide sulfurique, par exemple, serait le turbith ammoniacal.

$$3HgO.HgAzH^2 + SO^3.$$

Plus tard, M. Schrötter chercha à faire voir que les amidures de mercure pouvaient être regardés comme des multiples du protoxyde ou du bioxyde, du protochlorure ou du bichlorure de mercure, dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de chlore seraient remplacés par le radical amidogène.

M. Rammelsberg, et après lui M. Hirzel, ont préféré voir dans ces composés des azotures de mercure combinés avec de l'oxyde ou du chlorure de mercure.

L'oxyde ammonio-mercurique a été formulé d'après ces idées :

$$Hg^3Az + HgO + 2HO,$$

et le précipité blanc :

$$(Hg^3Az + HgCl) + (H^3Az, HCl), \text{ etc.}$$

Depuis que M. Hofmann a fait voir la grande mobilité des atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque, la théorie qui rattache à l'ammonium les composés ammoniaco-mercuriques tend à prévaloir.

Le but de l'auteur est d'apporter quelques faits nouveaux à l'appui de cette théorie, et en particulier de faire connaître quelques combinaisons oxygénées qui rentrent dans la série du dimercurammonium.

Sulfate double d'oxyde de dimercurammonium et d'oxyde d'ammonium. Ce sel s'obtient en ajoutant, à froid et petit à petit, de l'oxyde de mercure jaune à une solution de sulfate d'ammoniaque. On attend, après chaque addition d'oxyde, que la dissolution de la portion ajoutée soit complète, et l'on continue jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler ; on abandonne ensuite à l'évaporation spontanée, ou bien on fait cristalliser sous le récipient de la machine pneumatique.

Il se dépose, après quelque temps, des cristaux appartenant au type rhomboïdal droit, et qui sont souvent tabulaires. L'eau les décompose

en les transformant en sel basique. Ils sont solubles dans le sulfate et le chlorhydrate d'ammoniaque, dans l'acide chlorhydrique, dans les acides sulfurique et azotique étendus, et insolubles dans l'acide azotique concentré.

L'ébullition avec l'acide sulfurique concentré les détruit.

La potasse étendue les transforme à froid en sel basique, avec dégagement d'ammoniaque.

Bouillis avec une solution concentrée de potasse, ils donnent de l'oxyde de mercure pur.

L'analyse a donné pour cette combinaison la formule :

$$Az\frac{Hg^2}{H^2}O.SO^3+AzH^4O.SO^3+2HO \text{ (1)}.$$

Les deux équivalents d'eau peuvent être chassés à 115°; le sel prend alors une teinte rougeâtre.

Le sel basique, obtenu en traitant le composé précédent par l'eau, aussi longtemps que celle-ci lui enlève de l'acide sulfurique, forme une poudre blanche, pesante, à laquelle l'ébullition ou un lavage à l'eau chaude enlèvent encore de l'acide sulfurique. Il se dissout dans le sulfate d'ammoniaque en se transformant de nouveau dans le sel précédent. Il jaunit à 115° sans rien perdre de son poids.

L'auteur lui assigne la formule :

$$2(Az\frac{H^2}{Hg^2}O.SO^3)+3HgO.$$

Lorsqu'on soumet le sulfate double de dimercurammonium et d'ammonium à une ébullition prolongée avec de l'eau, on obtient un sel basique analogue au précédent et qui renferme :

$$Az\frac{H^2}{Hg^2}O.SO^3+2HgO.$$

Cette formule exprime aussi d'après l'auteur la composition de la substance connue sous le nom de turbith ammoniacal.

Par l'action de la potasse étendue sur la solution sulfurique du sel double, on obtient un précipité blanc qui, séché à 115°, forme une

(1) Il nous est difficile de nous rendre compte des raisons qui font préférer cette formule à celle plus simple :

$$Az\frac{H^3}{Hg}O\ SO^3+HO$$

à moins que ce ne soit pour faire rentrer tous les composés décrits dans la série du dimercurammonium. C. F.

poudre jaunâtre, et qui présente une composition correspondant à la formule :

$$Az\frac{H^2}{Hg^2}O.SO^3+3HgO.$$

Lorsqu'on dissout le sel double dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'on ajoute de la potasse étendue, on obtient une poudre blanche qui jaunit à 115°, et qui donne à l'analyse des nombres correspondant à la formule :

$$Az\frac{H^2}{Hg^2}Cl+3HgO.$$

Ce dernier composé se dissout dans le chlorhydrate d'ammoniaque avec dégagement d'ammoniaque et formation de chlorure de mercure et d'un chlorure double de dimercurammonium et d'ammonium dont l'étude n'est pas encore achevée.

La formule $Az\frac{H^2}{Hg^2}Cl$ représente d'ailleurs la composition du précipité blanc.

En faisant bouillir avec la potasse, le composé $Az\frac{H^2}{Hg^2}Cl+3HgO$, l'auteur l'a transformé en un corps jaune auquel il attribue la composition :

$$Az\frac{H^2}{Hg^2}Cl+4HgO,$$

Et enfin, par une plus longue ébullition avec la potasse, on obtient de l'oxyde de mercure pur.

M. Schmieder conclut de ces faits que la décomposition de ces sels ammonio-mercuriques par la potasse n'a pas de limite et qu'il est possible d'obtenir des sels de plus en plus basiques.

Il nous semble qu'il aurait pu aller plus loin et ne pas regarder quelques-uns des corps auxquels il attribue des formules très-compliquées comme des composés définis. Ne seraient-ce pas plutôt des mélanges de sulfate et de chlorure d'un mercurammonium avec de l'oxyde de mercure ? Le fait du dégagement d'ammoniaque et de la production de chlorure mercure que l'on observe lorsqu'on traite ces corps par le chlorhydrate d'ammoniaque, nous paraît appuyer cette supposition.

Sur la préparation des platinocyanures, par **M. KNOP** (1).

M. Knop a décrit, il y a quelques années, un certain nombre de platinocyanures qui se rangent dans trois séries.

La première comprend des combinaisons offrant la constitution du platinocyanure de potassium de Gmelin, KCy,PtCy.

(1) *Chemisches Centralblatt*. Nouv. série, 4e année, p. 17 : Janvier 1859.

La seconde série renferme le platinosesquicyanure de potassium, beau sel à reflets métalliques et cuivrés, que l'auteur a obtenu en dirigeant un courant de chlore dans la solution du sel de Gmelin.

Une troisième série a été inaugurée par la découverte du platinodicyanure de potassium $KCl.PtCy^2$, qui se forme par l'oxydation des deux sels précédents par l'acide nitrique. Le sel de Gmelin forme le point de départ de toutes ces combinaisons. Pour le préparer facilement, l'auteur indique les procédés suivants :

On fait bouillir le protochlorure de platine avec une solution de cyanure de potassium. Il se forme du chlorure et du platinocyanure de potassium qu'on sépare par cristallisation. Ce procédé, d'une exécution facile, convient surtout pour la préparation de grandes quantités du sel de Gmelin.

Veut-on préparer ce sel sur une petite échelle, on commence par se procurer du monosulfure de platine. Pour cela on fait bouillir une solution de bichlorure de platine avec un léger excès d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que la liqueur soit devenue rouge brun foncé, on étend de beaucoup d'eau; on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, on abandonne la liqueur au bain de sable, et on lave finalement le dépôt de soufre et de monosulfure de platine. En chauffant ce monosulfure avec de la potasse caustique et du cyanure de potassium, on obtient une solution jaune ou brunâtre qui, convenablement concentrée, laisse déposer le sel de Gmelin.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Note sur l'aérolithe de Montrejeau, par MM. FILHOL et LEYMERIE (1).

Cet aérolithe est tombé le 9 décembre 1858, à sept heures du matin, auprès de la petite ville de Montrejeau.

Son poids, qui n'a pas été parfaitement déterminé, devait être compris entre 50 et 60 kilogrammes.

Il appartient à la classe des pierres météoriques peu consistantes; car il se laisse casser et désagréger avec facilité. Sa couleur générale est le gris cendré; sa texture est grossièrement grenue, et on y remarque à première vue une pâte lâche d'un blanc grisâtre, au milieu de laquelle une multitude de grains ronds bleuâtres de diverses gros-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 193, 17 janvier 1859.

seurs se trouvent disséminés. Enfin, l'œil ne peut distinguer dans toute la surface des cassures une foule de petits grains ou de paillettes métalliques, brillantes, d'un blanc grisâtre, répandues dans toute la masse, et çà et là quelques autres parties d'un jaune tirant sur le rouge. La densité de cette pierre est de 3,80. Elle attire fortement l'aiguille aimantée, mais elle ne possède pas de pôles magnétiques. Au premier coup de feu du chalumeau, elle devient noire et laisse exhaler une odeur sulfureuse ; mais elle ne fond pas, même lorsqu'on lui fait subir pendant longtemps l'action d'une flamme très-vive. Il faut, pour obtenir la fusion, un feu activé par le gaz détonant. Le résultat est un émail noir, rugueux, qui ressemble beaucoup à la croûte.

Cet aérolithe est formé de trois sortes de matières différentes :

1° D'un alliage de fer et de nickel ;

2° D'un sulfure qui est probablement la pyrite ;

3° De silicates divers, les uns très-aisément attaquables par l'acide chlorhydrique, et les autres très-peu solubles dans cet acide.

Il contient en centièmes :

Alliage métallique	9,02
Pyrite	5,00
Silicates	85,98
	100,00

Note sur la composition chimique et minéralogique de l'aérolithe de Montrejeau, par MM. G. CHANCEL et A. MOITESSIER (1).

La densité de cet aérolithe est de 3,50 pour la température de 6°.

Le barreau aimanté en sépare environ la dixième partie ; cette partie offre la composition suivante :

Fer	83,65
Nickel	15,58
Phosphures métalliques	0,67
Soufre et perte	0,19
	100,00

La portion non magnétique, traitée par l'acide chlorhydrique, dégage à froid, d'abord de l'hydrogène sulfuré, puis de l'hydrogène pur, et se dissout à peu près à moitié. La partie insoluble dans les acides est désagrégée par les carbonates, à l'exception d'un peu de fer chromé.

Cette partie non magnétique renferme les éléments suivants :

Protosulfure de fer.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 267. 31 janvier 1859.

Silicate soluble dans les acides.

Silicates insolubles dans les acides.

Fer chromé.

Le silicate soluble présente à l'analyse la composition et les propriétés du péridot dont la formule est :

$$\left.\begin{matrix}FeO\\3MgO\end{matrix}\right\}2SiO^3$$

Quant aux silicates insolubles, ils sont formés par des silicates à base d'alumine, de fer, de chaux, de magnésie et d'alcalis, et paraissent être un mélange de feldspath et d'amphibole.

En résumé, la composition de l'aérolithe peut se représenter de la manière suivante :

Portion magnésique	Fer	8.36	10.04
	Nickel	1.56	
	Phosphures	0.07	
	Sulfure de fer	0.05	
Fer chromé			1.71
Protosulfure de fer			5.72
Silicate soluble (péridot)			45.08
Silicates insolubles (Feldspath et amphibole)	Silice		37.51
	Alumine		
	Oxyde de fer		
	Magnésie		
	Chaux		
	Manganèse (traces)		
	Alcalis		
			100.06

Etude d'une des parties constituantes de l'aérolithe de Montrejean, par **M. LEYMERIE** (1).

MM. Chancel et Moitessier ayant admis que le silicate soluble dans l'acide chlorhydrique était du péridot, M. Leymerie a repris l'étude de cette matière, et après avoir donné quelques-uns de ses caractères minéralogiques, il termine en disant : « Tous ces caractères ne s'opposent pas à l'assimilation de nos globules au péridot, mais nous ne pourrons avoir à cet égard une certitude que par une analyse soignée. »

M. Filhol a repris (2) l'analyse du silicate soluble et a constaté qu'en effet sa composition est analogue à celle du péridot.

Sur un fer météorique de Zacatecas, au Mexique, par **M. HUGO MUELLER** (3).

L'échantillon de fer météorique dont il s'agit a été recueilli il y a quelques

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 446. Février 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 348. Février 1859.

(3) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 236. Octobre 1858.

années; il est doux, difficile à briser, et présente à sa surface une structure laminaire; il n'est point passif, et se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique, en laissant un léger résidu soluble dans l'eau régale. Il présente la composition suivante :

	I	II	III
Fer	89,84	91,30	90,91
Nickel	5,96	5,82	5,65
Cobalt	0,62	0,41	0,42
Phosphore	—	0,25	0,23
Soufre	0,13	—	0,07
Silice	—	—	0,50
Cuivre	trace	trace	trace
Magnésie	trace	trace	trace
Résidu insoluble	3,08	2,19	2,72
	99,63	99,97	100,50

Le résidu insoluble, examiné avec soin, était formé d'une matière floconneuse noire et d'un corps lourd en aiguilles, possédant tous les caratères de la schreibersite. — La matière floconneuse qu'on avait d'abord considérée comme du graphite, s'est trouvée formée par un sulfure.

Quant au corps en aiguilles, et qui forme un constituant essentiel des fers météoriques, l'analyse a montré qu'il était formé de fer, de nickel et de phosphore dans les proportions suivantes :

Fer	75,02
Nickel	14,52
Phosphore	10,23
	99,77

D'où il résulte que la schreibersite varie de composition dans les diverses pierres météoriques. — M. Hugo Müller a d'ailleurs constaté que cet échantillon ne renfermait ni carbone, ni arsenic, ni chrome, ni manganèse.

Météorite tombé à Kaba (Transylvanie), le 10 octobre 1857,
par **M. M. HOERNES** (1).

D'après l'analyse de M. Buckeisen, ce météorite est composé de :

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 334. 1858. N° 10.

Fer	21,40
Nickel	1,80
Sulfure de fer	13,14
Silice	36,60
Magnésie	23,45
Protoxyde de fer	1,75
Prot. de manganèse	0,15
Alumine	0,28
Potasse et soude	0,98
Fer chromé	0,56
Chaux et phosphore	traces
	100,11

Soit :	Silicate insoluble (olivine) $(MgO)^2 SiO^3$)	44,85
	Silicate soluble (pyroxène et feldspath	18,27
	Fer nickélifère	23,76
	Fer sulfuré	13,14
		100,00

Météorite tombé à Kaba, près Debreczin (Hongrie), le 15 avril 1857, par **M. J. DE TOEROEK** (1).

Composition d'une pierre météorique tombée en avril 1857, par **M. WŒHLER** (2).

Cette pierre tombée à Kaba en Hongrie est noire, sa couleur est due à du charbon amorphe; elle contient, outre les éléments ordinaires des météorites, une petite quantité d'une matière organique bitumineuse, espèce d'hydrogène carboné à peu près semblable à la paraffi quiest soluble dans l'alcool et se carbonise par la calcination.

La même matière a été retrouvée dans un météorite tombé en 1838 au Cap.

La présence du charbon dans ces pierres est probablement due à l'action du feu sur la matière bitumineuse au moment où le météorite s'est enflammé dans l'atmosphère terrestre.

Analyses d'analcime, par **M. C. RAMMELSBERG** (3).

M. Sartorius de Waltershausen, dans une analyse qu'il a publiée de l'analcime des îles Cyclopes, y avait trouvé une quantité de potasse assez

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 329. 1858. N° 10.
(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 403. Février 1859.
(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 317. 1858. N° 10.

considérable (4,5 0/0). D'après les analyses de M. Rammelsberg, ce minéral en renferme beaucoup moins, tout au plus 1,5 0/0.

I. Analcime de la dolérite des îles Cyclopes.

II. Analcime de l'argile jaune, provenant probablement de l'altération de la dolérite. La densité de ces deux échantillons a été trouvée de 2,288.

III. Analcime de Wessela, près d'Aussig ; densité 2,262 ; moyenne de deux analyses :

	I	II	III
Silice	55,22	—	56,52
Alumine	23,14	23,61	2[illegible],52
Chaux	0,25	0,21	trace
Magnésie	—	0,12	—
Soude	12,19	—	12,08
Potasse	1,52	—	1,45
Eau	—	8,11	8,36
	100	100	100,73

En admettant que la silice ne renferme que deux équivalents d'oxygène, la formule de l'analcime

$$3NaO\,2SiO^3 + 3(Al^2O^3\,2SiO^3) + 6Aq$$

se transforme en cette autre plus simple :

$$NaO\,SiO^2 + Al^2O^3\,3SiO^2 + 2Aq.$$

Analyse d'une libéthénite d'Afrique, par **M. Hugo MUELLER** (1).

Des minerais de cuivre consistant principalement en malachite, et provenant de Congo, à quelque distance de Loanda (Afrique portugaise), ont offert des cristaux de libéthénite dont l'analyse a fourni les résultats suivants :

	Moyenne de deux analyses :
Oxyde de cuivre	66,98
Acide phosphorique	28,89
Eau	4,13
	100,00

CHIMIE ANALYTIQUE

Séparation du zinc et du nickel, par **M. BRUNNER** (2).

La solution des deux métaux dans l'acide chlorhydrique ou dans l'a-

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 242. Octobre 1858.

(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, T. CL, p. 369. *Chemisches Centralblatt*, (Nouv. série), IV, p. 26. Janvier 1859.

cide nitrique est étendue de beaucoup d'eau et presque entièrement neutralisée par le carbonate de soude. Pour cela on ajoute un léger excès de ce réactif et on redissout le précipité dans quelques gouttes d'acide, de manière à introduire un petit excès de ce dernier. On fait alors passer à travers la liqueur faiblement acide un courant d'hydrogène sulfuré qui forme au bout de quelque temps un précipité blanc de sulfure de zinc. Pour achever la précipitation du zinc, on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'une solution étendue d'acétate de soude (on doit éviter d'employer un excès de ce réactif et d'opérer à chaud) et l'on y dirige de nouveau un courant d'hydrogène sulfuré aussi longtemps que le précipité semble augmenter. On abandonne alors le vase pendant 10 à 12 heures à la température ordinaire, puis on recueille le précipité et on le lave. On s'assure que tout le zinc est précipité en ajoutant à une petite portion de la liqueur filtrée une goutte d'acétate de soude et de l'hydrogène sulfuré ; la solution ne doit pas se troubler : le nickel peut être précipité de la liqueur par la potasse caustique.

Ce procédé peut s'appliquer aussi à la séparation du cobalt et du zinc.

Si la solution renferme du fer, il est indispensable de le séparer d'abord à l'aide du carbonate de baryte, selon la méthode de Fuchs.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les combinaisons de l'éthyle avec les métaux alcalins, par M. WANKLYN (1).

Les propriétés remarquables des radicaux organo-métalliques, tels que le cacodyle et le zinc-éthyle, ont fixé au plus haut degré l'attention des chimistes. L'auteur a réussi à en augmenter le nombre en préparant les composés que forme l'éthyle avec le potassium, le sodium et le lithium.

Sodium-éthyle. — Le sodium est presque sans action sur l'iodure d'éthyle sec à des températures qui ne dépassent pas 100°. — Lorsqu'on ajoute de l'éther au mélange, la réaction est plus prononcée et il se forme, soit à froid, soit à 100°, une substance bleue, modification de l'iodure de sodium (2). Jamais il ne se forme dans ces conditions du sodium-éthyle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 67. [Nouv. série, T. XXXII.] Octobre 1858.

(2) Cette substance ne serait-elle pas analogue aux composés bleus, renfermant

On réalise la formation de ce composé en opérant de la manière suivante :

On introduit dans un tube rempli de gaz d'éclairage un morceau de sodium. On y ajoute environ dix fois son poids de zinc-éthyle, on ferme le tube à la lampe et on le plonge dans l'eau froide où on le laisse séjourner pendant plusieurs jours en agitant de temps en temps. Le sodium se dissout peu à peu dans le liquide et en précipite une quantité équivalente de zinc. Au bout de quelques jours le tube ne renferme que du zinc métallique et un liquide transparent et incolore. Celui-ci est formé par l'excès de zinc-éthyle, tenant en dissolution une combinaison de zinc-éthyle avec du sodium-éthyle. Lorsqu'on le refroidit à 0°, cette combinaison s'en sépare sous la forme de belles tables rhomboïdales. Lorsqu'on l'échauffe dans un courant d'hydrogène aussi longtemps qu'il passe du zinc-éthyle, il reste un résidu cristallin fusible à 27°.

Ces cristaux ont été analysés : sur deux équivalents de zinc, ils renferment un équivalent de sodium. Traités par l'eau, ils dégagent de l'hydrure d'éthyle pur. La quantité de ce gaz qui se dégage dans ces circonstances s'accorde sensiblement avec la formule $2ZnC^4H^5+NaC^4H^5$.

L'expérience a donné une quantité un peu inférieure à celle qu'exige cette formule. Cela tient à la facilité avec laquelle la combinaison renfermant le sodium-éthyle s'oxyde. Au contact de l'air elle s'enflamme et brûle avec une sorte d'explosion en laissant un résidu fortement alcalin. Quoi qu'il en soit, on peut admettre que le sodium-éthyle, combiné au zinc-éthyle et qui ne paraît pas pouvoir exister en dehors de cette combinaison, renferme équivalents égaux de sodium et d'éthyle. Il se forme en vertu de la réaction suivante :

$$6\left\{\begin{matrix}Zn\\C^4H^5\end{matrix}\right\}+\left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\}+2\left[\begin{matrix}Na\\C^4H^5\end{matrix}\right\}+2\left\{\begin{matrix}Zn\\C^4H^5\end{matrix}\right]$$

L'auteur a fait beaucoup d'essais pour isoler le sodium-éthyle : ils ont été infructueux. Lorsqu'on chauffe les cristaux dont il s'agit, il se dégage un gaz et il reste comme résidu un mélange de sodium et de zinc sans charbon. Lorsqu'on les chauffe au bain-marie avec du potassium, on observe de même un dégagement de gaz, et il se sépare du zinc métallique, en même temps qu'il se forme un alliage liquide de zinc et de potassium. Ils absorbent l'acide carbonique en formant du propionate de soude (1). L'oxyde de carbone lui-même réagit sur ces

à la fois de l'iode, du sodium et les éléments d'un hydrogène carboné et dont on doit la découverte à M. J. Bouis. *Comptes-rendus*, t. XXXIX, p. 288. A. W.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 33.

cristaux, en formant des produits dont l'étude n'est pas encore terminée. La solution des cristaux dans le zinc-éthyle absorbe le cyanogène en formant une liqueur brune. — Parmi les produits de leur oxydation, on a inutilement cherché l'oxyde de sodium-éthyle.

Potassium-éthyle. — Le potassium réagit sur le zinc-éthyle d'une manière plus énergique encore que le sodium. Les produits formés sont analogues dans les deux cas. On obtient avec le potassium des cristaux solubles dans l'excès de zinc-éthyle.

En réagissant sur ce dernier radical, le lithium forme de même une combinaison cristalline.

Le calcium attaque le zinc-éthyle, tandis que le magnésium est sans action sur ce radical, même à 100°.

Faits pour servir à l'histoire du groupe amylique, par M. Frederick GUTHRIE (1).

Les recherches que nous allons analyser ont eu pour base le nitrite d'amyle $C^{10}H^{11}O,AzO^3$. Avant de soumettre ce corps aux divers réactifs, M. Guthrie a soigneusement déterminé ses propriétés, qui jusqu'ici n'avaient pas été bien établies.

Le nitrite d'amyle parfaitement sec bout à 99° C. sous la pression de 756^{mm}. Par ses propriétés dissolvantes, ce corps peut être placé entre l'éther et le sulfure de carbone; il se mêle en toutes proportions avec ces liquides, aussi bien qu'avec les alcools et les éthers simples ou doubles, avec la benzine, la paraffine, la naphtaline et les carbures d'hydrogène en général; il dissout en grande quantité les corps gras, les huiles, les acides gras, et désagrége la gutta percha et le caoutchouc; le soufre et le phosphore s'y dissolvent; il est sans action sur le fulmicoton.

Une des propriétés les plus remarquables du nitrite d'amyle réside dans l'action qu'il exerce sur le cœur, lorsqu'il est inhalé à l'état de vapeur. Si l'on place sous les narines un morceau de papier buvard humecté avec deux gouttes de nitrite d'amyle, au bout de cinq secondes environ, on voit se produire un battement précipité des artères du cou, et ce phénomène est immédiatement suivi d'une rougeur du cou, des tempes et de la face, en même temps qu'une accélération se produit dans les mouvements du cœur. Ces symptômes durent une minute, et cessent aussi soudainement qu'ils ont commencé. Le nombre des pulsations du cœur peut, par l'inhalation de la quantité ci-dessus indiquée,

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*. T. XI, p. 245. Octobre 1858.

s'élever de 70 à 140. Si l'inhalation est accompagnée ou précédée d'un mouvement musculaire violent, cette accélération des mouvements du cœur devient douloureuse. Pour établir l'effet que peut produire l'inhalation d'une plus grande quantité de nitrite d'amyle, un morceau de coton a été mouillé avec une vingtaine de gouttes de ce liquide, placé dans un cornet de papier, et celui-ci a été maintenu sous la bouche et les narines d'un lapin. Au bout de cinq minutes, aucun état de gêne ne s'était manifesté chez l'animal; il en fut ainsi pendant vingt minutes; mais alors le lapin s'élança tout à coup, et, après avoir couru pendant quelques secondes, tomba sur le ventre en étirant ses pattes. La dilatation de ses yeux et ses cris prouvaient qu'il était dans un état de souffrance. La faculté de locomotion volontaire semblait complétement suspendue, principalement sur le côté gauche, car les deux pattes gauches étaient aussi incapables de se mouvoir qu'insensibles à la douleur. Au bout d'un quart d'heure l'animal sembla revenu à son état normal.

Les expériences précédentes font voir que le nitrite d'amyle en vapeur exerce une tout autre action que les composés correspondants de la série éthylique. En outre, elles montrent que son action semble différente chez l'homme et chez le lapin; car, dans le premier cas, elle n'exige que cinq secondes, et dans le second vingt minutes.

En plaçant dans un tube de verre fermé par un bout et disposé dans un bain métallique, quelques gouttes de nitrite d'amyle, M. Guthrie a reconnu que ce corps se décompose à 260° C. avec une petite explosion, et en produisant la flamme livide particulière aux composés nitrogénés.

Action de l'hydrogène naissant. — L'auteur a placé dans un appareil ordinaire de l'acide sulfurique étendu, du zinc et un mélange de trois parties d'alcool à 50° B., et une partie de nitrite d'amyle; l'appareil communiquait d'ailleurs avec un tube en V placé dans un mélange réfrigérant. En traitant par l'eau, une fois le zinc dissous, le contenu de l'appareil, il a séparé une huile plus légère que l'eau, bouillant à 132°, et renfermant $C^{10}H^{12}O^2$; c'était de l'alcool amylique. En évaporant à sec la solution d'où cet alcool avait été précipité, on obtint un résidu formé de sulfate de zinc et de sulfate d'ammoniaque. Enfin, dans le tube refroidi on trouva un liquide bouillant à 40° environ, et que M. Guthrie établit par l'analyse être un mélange d'alcool et de nitrite d'éthyle C^4H^5O,AzO^3.

M. Guthrie pense donc que l'hydrogène naissant, en agissant sur le nitrite d'amyle, reforme d'abord de l'alcool amylique; qu'ensuite l'acide

mis en liberté par l'acide sulfurique employé, réagit sur l'alcool éthylique et forme du nitrite d'éthyle.

$$C^{10}H^{11}O,AzO^3 + Zn + HO.SO^3 = ZnO\,SO^3 + C^{10}H^{12}O^2 + AzO^2$$
$$C^4H^6O^2 + C^{10}H^{11}O,AzO^3 + 2(HO,SO^3) = HO,C^{10}H^{11}O,2SO^3 + 2HO + C^4H^5O,AzO^3$$

En outre, le bioxyde d'azote de la première réaction est immédiatement transformé en ammoniaque, et l'acide sulfamylique décomposé aussitôt qu'il prend naissance.

Action du potassium. — Elle est la même que celle de l'hydrogène naissant, en ce qui concerne la formation de l'alcool amylique.

Action du chlore. — En faisant passer du chlore dans le nitrite d'amyle, celui-ci change de couleur, passe successivement du jaune pâle au rouge, au vert olive, et enfin au vert pâle. En s'arrêtant à ce point, on obtient un produit correspondant au nitrite d'amyle dans lequel un équivalent de chlore s'est substitué à un équivalent d'hydrogène dans 3 at. de nitrite. En chauffant au bain-marie, et faisant passer du chlore de nouveau, on obtient un liquide qui, débarrassé du chlore en excès par l'agitation avec du mercure et avec une solution alcaline, offre une composition correspondant à la formule :

$$C^{10}H^9Cl^2AzO^4 = \left.\begin{matrix}Cl^2\\C^{10}H^9\end{matrix}\right\}O,(AzO^2)$$

c'est-à-dire au nitrite de bichloramyle. C'est un corps transparent, incolore, d'une odeur de poire agréable; il est décomposé par l'eau; sa densité à 12° = 1,233 ; il commence à bouillir à 90°C., mais se décompose par l'ébullition.

Action du phosphore. — Le nitrite d'amyle froid, ou simplement porté à une température qui ne dépasse pas le point de fusion du phosphore, dissout ce métalloïde ; mais à une température plus élevée, sans même qu'il soit nécessaire d'atteindre le point d'ébullition du nitrite, il y a une action chimique dont le sens général est l'oxydation du phosphore par l'oxygène du nitrite organique. L'action, sitôt qu'elle a commencé, dégage assez de chaleur pour se continuer elle-même ; la température s'élève à 121°C. Les gaz qui se dégagent alors sont formés d'azote, de bioxyde et de protoxyde d'azote ; un échantillon, recueilli dans les premiers moments de la réaction, renfermait 70 d'azote, 4 de bioxyde d'azote, et 26 de protoxyde d'azote ; les gaz recueillis à la fin étaient plus riches en protoxyde. La cornue où l'expérience a été faite renferme en outre un résidu liquide qui, après plusieurs purifications, constitue une huile brune à peu près insoluble dans l'eau et indécomposable

par ce liquide. Ce corps possède la formule empirique $C^{20}H^{22}PhAzO^{8}$ (1). M. Guthrie l'appelle, jusqu'à nouvel ordre *acide amylonitrophosphoreux;* il peut être chauffé jusqu'à 170° sans se décomposer; au delà il dégage de l'hydrure d'amyle et noircit.

On obtient l'amylonitrophosphate de potasse, en traitant cette huile par une solution alcoolique de potasse, neutralisant l'excès d'alcali par l'acide carbonique, dissolvant dans l'alcool et évaporant dans le vide. Il se présente sous la forme d'un corps jaunâtre, granuleux, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool.

Par double décomposition, ce sel fournit les sels de cuivre, de baryte, d'argent et de plomb, qui se présentent sous la forme de flocons se réunissant ensuite en une masse gommeuse. Tous ces sels paraissent être bibasiques.

Note sur la production des éthers sulfocyanhydriques, par M. SCHLAGDENHAUFFEN (2).

Si l'on chauffe au bain-marie un mélange d'une solution alcoolique de sulfocyanure de potassium et d'iodure d'éthyle enfermé dans un tube scellé à la lampe, il se produit presque aussitôt une double décomposition qui donne lieu à la production du sulfocyanure d'éthyle.

Note sur l'action des iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, sur quelques cyanures, par M. SCHLAGDENHAUFFEN (3).

Le cyanure de potassium ne réagit pas dans les conditions ordinaires sur ces iodures; mais en chauffant un mélange de cyanure de potassium sec additionné d'alcool et d'iodure d'éthyle à la température de 100° dans un tube scellé à la lampe, on voit au bout d'une demi-heure le tube tapissé de cristaux cubiques incolores. Il en est de même avec l'iodure de méthyle et le cyanure de potassium. Pour déterminer la réaction avec l'iodure d'amyle, il faut élever la température à 140° (4).

Le cyanure de barium fournit des résultats semblables.

(1) La composition de ce corps ne serait-elle pas plutôt exprimée par la formule: A. W.

$$C^{20}H^{22}PhAzO^{8} = Ph\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}(H^{10}.AzO^{2}) \\ H \end{matrix}\right\}O^{6} \text{ dérivé de } PhH^{3}O^{6}?$$

(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 331. Février 1859.

(3) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 228. Janvier 1859.

(4) Ces observations de M. Schlagdenhauffen ne sont pas nouvelles. On sait qu'en 1853 M. Williamson a proposé, pour la préparation du cyanure d'éthyle et du cyanure d'amyle, un procédé fondé sur la décomposition de cyanure de potassium par l'iodure d'éthyle et par l'iodure d'amyle (*Philosophical Magazine*, T. VI, p. 205. *Journal für praktische Chemie*, T. LXI, p. 60). En raison de la so-

Le cyanure de zinc n'a pas donné trace d'éther cyanhydrique dans des conditions identiques, même à la température de 160°; mais les cyanures de plomb et d'argent réagissent à cette température sur les iodures de méthyle et d'éthyle, et on obtient au bout de deux heures des quantités notables d'éthers cyanhydriques.

Sur le toluyl-phényle et sur le cumyl-phényle, par **M. C. KRAUT** (1).

On sait que l'acide benzo-salicylique anhydre se dédouble par la chaleur en acide carbonique et en benzoate de phényle; en étudiant cette réaction avec les acides toluo-salicylique et cumino-salicylique anhydres, l'auteur est parvenu à obtenir le toluate et le cuminate de phényle qu'il appelle, improprement selon nous, toluyl-phényle et cumylphényle.

Toluate de phényle. — $C^{12}H^5O$, $C^{16}H^7O^3$ ou $C^{16}H^7(C^{12}H^5)O^4$. On commence par préparer l'acide toluo-salicylique anhydre. Pour cela on traite le salicylate de soude sec par le chlorure de toluyle, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier chlorure ait disparu. On traite la masse refroidie par l'eau et par l'éther ou le sulfure de carbone. L'eau dissout le chlorure de sodium, l'éther enlève l'acide toluo-salicylique. On l'obtient par l'évaporation sous la forme d'une masse résineuse. Par la distillation sèche, cet acide se dédouble en acide carbonique et en toluate de phényle selon l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^{16}H^7O^2\\C^{14}H^5O^4\end{matrix}\right\}O^2 = C^2O^4 + \left.\begin{matrix}C^{16}H^7O^2\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}O^2$$

acide toluo-salicylique — toluate de phényle

Le toluate de phényle passe à la distillation et se condense en une masse cristalline.

Il se dépose en paillettes blanches, du sein de l'alcool ou de l'alcool éthéré. A chaud il développe une odeur analogue à celle du géranium. Il offre d'ailleurs la plus grande ressemblance avec le benzoate de phényle.

lubilité du cyanure d'éthyle dans l'eau et des difficultés qu'on éprouve à le séparer de l'alcool, le procédé dont il s'agit n'est pasavantageux pour la préparation de l'éther cyanhydrique. Il réussit pour la préparation du cyanure d'amyle. L'opération s'accomplit très-bien à la température de l'ébullition de l'alcool, sans qu'il soit nécessaire de chauffer à 140°, comme l'affirme M. Schlagdenhauffen. (A. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LI, p. 358. Sept. 1857.)

A. W.

(1) *Archiv der Pharmacie*, T. CXLVI, p. 271. *Chemisches Centralblatt*. Nouvelle série, 4e année, p. 84. Février 1856.

On obtient de même le *cuminate de phényle* $C^{20}H^{11}(C^{12}H^5)O^4$, en soumettant à la distillation sèche l'acide cumino-salicylique anhydre

$$\left.\begin{matrix}C^{20}H^{11}O^2\\C^{14}H^5O^4\end{matrix}\right\}O^2$$

préparé par l'action du chlorure de cumyle $C^{20}H^{11}O^2,Cl$ sur le salicylate de soude sec.

Lorsqu'on traite le cuminate de phényle par un mélange d'acide sulfurique et de nitrate de soude, il se forme de l'acide dinitrocuminique, le groupe phényle se séparant, dans ce cas, des éléments de l'acide cuminique. Voici d'ailleurs les points de fusion des trois éthers phényliques formés par les acides aromatiques :

	Points de fusion
Benzoate de phényle	66° — 70°
Toluate de phényle	71° — 72°
Cuminate de phényle	57° — 58°

Sur l'acide dinitrocuminique, par **M. C. KRAUT** (1).

En traitant l'acide cuminique fondu par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, M. Cahours a obtenu, comme on sait, une combinaison qu'il a nommée acide dinitrocuminique, mais qui ne possède pas, d'après lui, les caractères d'un acide.

L'auteur a obtenu l'acide dinitrocuminique en dissolvant de l'acide cuminique dans l'acide nitrique additionné d'acide sulfurique, et en abandonnant la solution à elle-même du jour au lendemain. Il s'en est déposé des masses cristallines; on a versé le tout dans l'eau, on a séparé le précipité brun pulvérulent, on l'a lavé et on l'a redissous dans le carbonate de soude.

On a obtenu ainsi une solution limpide qui a été précipitée de nouveau par l'acide chlorhydrique. Le précipité ayant été redissous dans un lait de chaux, on a obtenu un sel de chaux d'où l'acide chlorhydrique a précipité l'acide dinitrocuminique. On a purifié cet acide par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Il forme des cristaux jaune clair, appartenant au système triklinoédrique. Sa composition est représentée par la formule $C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4$. Le dinitrocuminate de chaux renferme $C^{20}CaH^9(AzO^4)^2O^4$; le dinitrocuminate d'argent sec renferme $C^{20}AgH^9(AzO^4)^2O^4$; il cristallise avec deux équiv. d'eau. L'éther dinitrocuminique $C^{20}(C^4H^5)H^9(AzO^4)^2O^4$ se forme lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans une so-

(1) *Archiv der Pharmacie*, T. CXLVI, p. 273. *Chemisches Centralblatt*. Nouv. sér. 4e année, T. IV, p. 85. Février 1859.

lution alcoolique d'acide dinitrocuminique. Il forme des aiguilles incolores fusibles à 77°,5. L'ammoniaque le transforme en dinitrocuminamide cristallisable en prismes jaunes.

Sur un nouvel hydrogène carboné du goudron de bois et sur sa combinaison avec l'acide picrique, par **M. J. FRITZSCHE** (1).

On doit à M. Fritzsche l'intéressante découverte des combinaisons que forment divers hydrogènes carbonés avec l'acide picrique. Déjà, dans un travail antérieur (2), ce chimiste a décrit le mode de préparation et les propriétés de divers composés de ce genre. Il obtient une combinaison d'acide picrique et de benzine, en saturant à chaud de la benzine pure avec de l'acide picrique et en laissant refroidir. Il se dépose d'abondants cristaux du nouveau composé qui renferme équivalents égaux d'acide picrique et de benzine. Ce composé forme des prismes rhomboïdaux d'un jaune clair lesquels, exposés à l'air, perdent peu à peu tout l'acide picrique qu'ils renferment.

La combinaison d'acide picrique et de naphtaline se forme très-facilement lorsqu'on dissout les deux substances dans l'alcool bouillant et qu'on laisse refroidir. Il se dépose des aiguilles d'un jaune d'or fusibles à 149° et renfermant, comme la combinaison précédente, équivalents égaux d'acide picrique et de naphtaline. L'ammoniaque leur enlève tout l'acide picrique et laisse la naphtaline.

Ayant exposé pendant longtemps à une basse température une huile lourde provenant d'un goudron de houille anglais, M. Fritzsche a vu une quantité considérable d'un corps solide se séparer de cette huile. Il y a reconnu la présence de la paraffine et d'autres produits, parmi lesquels il signale particulièrement un hydrogène carboné solide et capable de se combiner à l'acide picrique. Dissous avec cet acide dans la benzine bouillante, le nouvel hydrogène carboné se combine avec cet acide et la combinaison se dépose en cristaux rouges de rubis. Ces cristaux renferment un équivalent d'acide picrique et un équivalent du nouvel hydrogène carboné auquel M. Fritzsche attribue la formule $C^{28}H^{10}$, et qui présente une certaine analogie avec l'anthracène et avec le pyrène de Laurent.

Plus récemment l'auteur a eu l'occasion d'examiner un carbure d'hydrogène solide provenant du goudron de bois et qui diffère de la paraffine. C'est une substance incolore qui se dépose de ses solutions en

(1) *Mélanges physiques et chimiques*, T. XVII. *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 281. 1858. N° 21. *Comptes rendus*, T. XLVII, p. 723.

(2) *Mélanges physiques et chimiques*, T. III.

larges lamelles brillantes; elle est insoluble dans l'eau et se dissout difficilement dans l'alcool froid. L'alcool bouillant la dissout plus facilement, et bien que la solution se prenne en masse par le refroidissement, la quantité de matière dissoute n'est néanmoins pas très-considérable. L'éther et la benzine sont les meilleurs dissolvants de cet hydrogène carboné. Il fond à 95° et bout à une température supérieure au point d'ébullition du mercure. Sa composition est représentée par la formule $C^{38}H^{18}$. On obtient facilement la combinaison de cet hydrogène carboné avec l'acide picrique, en dissolvant les deux corps dans l'alcool concentré et bouillant et en laissant refroidir. La nouvelle combinaison se sépare en aiguilles jaune orangé (orangé jaune 5 du premier cercle chromatique de M. Chevreul), fusibles, à une température élevée, en un liquide rouge orangé qui se solidifie à 125°. L'alcool à 75 centièmes lui enlève l'acide picrique; l'éther et la benzine la dissolvent. De la solution dans la benzine il se dépose des cristaux renfermant à la fois de l'acide picrique, le nouvel hydrogène carboné et de la benzine, combinaison double dans laquelle la benzine semble jouer le rôle de l'eau de cristallisation. Elle s'en dégage lorsque les cristaux sont exposés à l'air.

Il nous semble que dans toutes ces combinaisons les hydrogènes carbonés jouent le rôle de l'eau de cristallisation. Cela résulte, d'une part, de la facilité avec laquelle la benzine se sépare de l'acide picrique en se volatilisant à l'air; de l'autre, de l'action de l'eau et de l'alcool faible sur les combinaisons dans lesquelles il entre des hydrogènes carbonés solides et qui cèdent à ces véhicules de l'acide picrique. On voit que les influences les plus légères suffisent pour défaire les composés dont il s'agit.

Sur l'acide sulfobenzamique, par **M. A. ENGELHARDT** (1).

On sait que l'acide sulfurique agit à chaud sur le benzonitrile en donnant naissance à de l'acide sulfobenzoïque et à de l'acide disulfobenzolique (Hofmann et Bukton). Les éléments de l'eau interviennent sans doute dans la réaction en dédoublant le benzonitrile en ammoniaque et en un groupe benzoïque. M. Engelhardt a pensé qu'en faisant agir sur le même corps des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, on obtiendrait des composés amidés de l'acide sulfobenzoïque: c'est en effet ce qui a lieu. Il se produit dans ces circonstances de l'acide sulfobenzamique: $C^{14}H^{7}AzS^{2}O^{6}$.

(1) *Bulletin de St-Pétersbourg.* N° 384. *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 363. 1858. N° 22.

Pour préparer cet acide on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du benzonitrile contenu dans le récipient d'une cornue, en refroidissant celui-ci jusqu'à ce que tout le benzonitrile soit transformé en un corps cristallin. On traite par l'éther pour séparer l'excès de benzonitrile, on dissout dans de l'alcool bouillant à 70° c. et on ajoute un peu d'eau chaude. Il se sépare quelques cristaux aciculaires. En ajoutant plus d'eau, on voit se séparer ensuite des gouttes oléagineuses d'éther benzoïque. On enlève ces gouttes et on laisse évaporer à l'air. Il se dépose alors une croûte cristalline qui, lavée à l'eau et dissoute dans l'alcool éthéré, fournit des cristaux rhomboédriques d'acide sulfobenzamique. Les eaux mères donnent, en outre, du sulfate d'ammoniaque, et après le traitement par le carbonate de baryte à chaud, du sulfate de baryte et de petites quantités d'un sel de baryte soluble.

L'acide sulfobenzamique se dissout assez facilement dans l'eau et dans l'alcool à chaud, difficilement à froid. Il rougit fortement le tournesol, chasse l'acide carbonique du carbonate de baryte et du marbre, mais ne dissout pas le zinc. Les cristaux ne perdent rien de leur poids à 120°. Au rouge ils se décomposent, en dégageant du benzonitrile.

On a obtenu et analysé le sel de baryte, qui se présente en très-beaux cristaux prismatiques, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

La composition de ce sel est exprimée par la formule :

$$C^{14}H^{6}BaAzS^{2}O^{8} + 4HO.$$

L'eau de cristallisation est facilement chassée à 80° ; il reste alors le sel anhydre $C^{14}H^{6}BaAzS^{2}O^{8}$.

Le sel de chaux offre une composition analogue.

Recherches sur l'acide saccharique et sur ses combinaisons, par **M. HEINTZ** (1).

Dans un précédent travail (2), M. Heintz n'avait pas réussi à obtenir l'éther saccharique. En modifiant sa manière d'opérer, il a été plus heureux à cet égard.

Il commence par décrire un procédé qui permet d'obtenir en quantité assez considérable le saccharate de potasse.

Trois parties de sucre sont chauffées avec 10,5 parties d'acide azotique de 1,27 de densité, jusqu'à ce que l'on commence à observer un dé-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 211. 1858. N° 10.
(2) *Poggendorff's Annalen.*, T. LXI, p. 315.

gagement gazeux. On enlève alors la capsule du feu, on laisse la réaction se calmer et l'on maintient la température à 60° environ, jusqu'à ce que la masse brunisse. Tout l'acide azotique est alors décomposé. On ajoute un peu d'eau; on sépare et on exprime l'acide oxalique précipité; on sursature légèrement la liqueur avec du carbonate de potasse, et l'on ajoute assez d'acide acétique pour que la liqueur exhale une forte odeur de cet acide. On abandonne le mélange pendant plusieurs semaines. On exprime les sels déposés; on les redissout dans l'eau; par le refroidissement, ils cristallisent colorés en jaune foncé. On lave les cristaux sur un entonnoir, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. On les redissout et on les fait cristalliser deux fois, en ajoutant un peu de noir animal fraîchement calciné, et on les obtient parfaitement purs et blancs.

Les eaux mères donnent une nouvelle portion de sel lorsqu'on les évapore avec addition d'acide acétique. Les dernières portions renferment des oxalates qu'on précipite par un peu d'acétate de chaux.

On obtient ainsi en saccharate acide de chaux environ 11 pour 100 du sucre employé.

En dissolvant l'acide saccharique dans l'alcool absolu et en saturant par l'acide chlorhydrique à chaud, il se forme de l'éther saccharique; on l'extrait du liquide concentré en saturant celui-ci par le carbonate de potasse et en agitant la solution avec de l'éther. Après l'évaporation de la solution éthérée, l'éther saccharique reste sous la forme d'un liquide sirupeux amer; mais on ne peut pas l'obtenir pur par ce procédé. Dans l'une des expériences, il s'est formé un éther acide cristallisable présentant la composition $C^{16}H^{12}O^{14}$. Cet acide renferme deux équivalents d'eau de moins que l'acide éthylsaccharique. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant. La potasse le transforme de nouveau en acide saccharique. On n'a pas pu réussir à l'obtenir une seconde fois.

L'acide saccharique, chauffé longtemps à 50° avec du chlorure de calcium, après que presque toute l'eau a été chassée, déplace l'acide chlorhydrique en formant du saccharate de chaux.

En neutralisant avec du carbonate de chaux une solution d'acide saccharique dans l'alcool saturé d'acide chlorhydrique, ou en traitant par l'acide chlorhydrique une solution alcoolique concentrée de saccharate de chaux, on obtient une combinaison cristalline d'éther saccharique et de chlorure de calcium : $C^{20}H^{18}O^{16} + CaCl$.

Les petits cristaux sont exprimés entre des doubles de papier joseph, lavés avec très-peu d'alcool et recristallisés dans l'eau sous une cloche

renfermant un vase plein d'acide sulfurique. L'ébullition avec l'eau détruit la combinaison, avec formation d'acide saccharique et d'alcool. L'eau froide agit de même à la longue.

On n'a pas réussi à obtenir des combinaisons de chlorure de calcium avec les éthers citrique, tartrique, malique.

En traitant la combinaison de chlorure de calcium et d'éther saccharique dissoute dans l'alcool par le sulfate de soude, en solution très-concentrée, évaporant sous le récipient de la machine pneumatique et reprenant par l'éther, on obtient, après l'évaporation, l'éther saccharique pur sous forme d'une masse solide cristalline attirant l'humidité. Sa composition répond à la formule :

$$C^{20}H^{18}O^{16}.$$

Sa saveur est amère. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, un peu moins soluble dans l'éther.

On n'est pas parvenu à obtenir l'acide éthylsaccharique

$$C^{16}H^{14}O^{16}$$

Sur le cumol dibenzoïque, par **M. J. TUETTSCHEFF** (1).

En mélangeant du chlorocumol $C^{20}H^{12}Cl^2$ bouillant à 255° avec du benzoate d'argent, il se produit à froid une réaction entre ces deux corps. La masse, traitée par l'éther, abandonne à ce dissolvant un corps qui s'en sépare par évaporation sous forme d'une huile brunâtre. Cette huile se transforme, après quelques jours, en une masse cristalline qu'on fait recristalliser dans l'alcool éthéré et dans l'alcool absolu.

On obtient ainsi des cristaux aciculaires incolores, fusibles à 88°, qui ne sont pas volatils sans décomposition. L'eau les précipite de leur solution alcoolique. L'éther, l'acétone, le chloroforme, les dissolvent.

Par distillation avec la potasse, ils donnent de l'aldéhyde cuminique et du benzoate de potasse.

L'analyse leur assigne la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{12} \\ 2(C^{14}H^{5}O^{2}) \end{matrix}\right\}O^{4}$$

Le chlorocumol, traité par l'oxyde d'argent récemment précipité, régénère l'aldéhyde cuminique. Avec l'alcoolate de soude et l'acétate d'argent, il donne des composés qui correspondent au dibenzoate de cumol.

(1) *Bulletin de St-Pétersbourg*. N° 392. *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 371. 1858. N° 22.

Saponification des corps gras au moyen du chlorure de zinc,
par **MM. Léon KRAFFT et TESSIÉ DU MOTTAY** (1).

Quand on chauffe un corps gras neutre quelconque avec du chlorure de zinc anhydre, on voit peu à peu, et à mesure que la température s'élève, celui-ci fondre et disparaître. Entre 150° et 200°, le mélange des deux corps est complet. Si on lave à l'eau chaude et mieux avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on obtient un corps gras qui, soumis à la distillation, donne les acides gras correspondants, souillés d'une proportion insignifiante d'acroléine. Le chlorure de zinc se retrouve dans les eaux de lavage et peut en être extrait avec facilité. Pour opérer convenablement, il faut chauffer brusquement le mélange du corps gras neutre avec le chlorure de zinc jusqu'au moment où, par suite de la réaction, des vapeurs d'eau se dégagent en abondance.

Le suif, l'huile de palme, le beurre de coco, ont donné un rendement comparable à celui que fournissent les moyens ordinaires, et les produits obtenus ont le même aspect et les mêmes qualités que ceux qu'on obtient par les procédés usités aujourd'hui.

Recherches chimiques sur la composition des cellules végétales,
par **M. E. FREMY** (2).

Quand on examine les membranes cellulaires des plantes, on les voit éprouver pendant la végétation des modifications remarquables ; dans certains cas, leur épaisseur augmente avec rapidité et dans d'autres elle diminue d'une manière notable. C'est ce dernier phénomène qui se présente pendant la maturation des fruits.

En étudiant la composition des cellules, l'auteur a été conduit à penser que les parois de ces organes ne sont pas formées d'une matière unique, mais qu'elles sont constituées par plusieurs substances, la cellulose, la pectose, etc.

Si l'on traite des cellules ne contenant pas d'amidon par la liqueur cupro-ammoniacale, on voit la membrane externe se dissoudre, et on peut précipiter de cette solution la cellulose à l'état de pureté ; la membrane interne reste insoluble, mais prend une teinte verte qu'elle doit à la transformation des composés pectiques en pectate de cuivre ; traite-t-on en effet cette membrane altérée par un acide, l'acide pectique est mis en liberté et on peut le dissoudre au moyen de la potasse.

Les cellules des fruits et des racines peuvent donc être facilement

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 410. Février 1859.
(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 202. Janvier 1859.

analysées au moyen des réactifs que l'on vient d'indiquer ; mais il n'en est pas de même des membranes qui constituent la moelle de certains arbres et le tissu fongueux des champignons : elles ne sont pas attaquées par l'oxyde de cuivre ammoniacal.

En raison de cette différence d'action, M. Fremy est disposé à admettre qu'il existe plusieurs espèces de cellulose.

Il est d'ailleurs parvenu à retirer des cellules végétales non-seulement de la cellulose, de la substance pectique et des corps azotés, mais encore un véritable acide qu'il propose de nommer acide *cellulique*. Cet acide prend naissance toutes les fois que les parois des cellules des fruits ou des racines sont soumises à l'action des acides et des alcalis; il ne dérive ni de la cellulose ni de la pectine, car ces deux corps n'en fournissent pas après purification. On l'obtient en soumettant à l'action de la chaux des pulpes de fruits ou de racines débarrassées de tout principe soluble par des lavages.

Comme tous les sels du nouvel acide, le cellulate de chaux est très-soluble dans l'eau; on le précipite par l'alcool et on le décompose par l'acide oxalique.

L'acide celluliqùe est soluble dans l'eau; son acidité est comparable à celle de l'acide malique ; il n'est pas volatil, et il réduit facilement les sels d'or et d'argent.

Jusqu'à présent (1) on a considéré les tissus utriculaires et fibreux des végétaux comme formés essentiellement par un même principe, la cellulose.

D'après M. Fremy il n'en est point ainsi. En effet, le réactif cupro-ammoniacal dissout immédiatement les fibres corticales de tous les végétaux et le tissu utriculaire des fruits, tandis qu'il n'exerce aucune action sur la moelle des arbres. Quant au tissu fibreux qui constitue le bois, il se confond, par son insolubilité dans le liquide cupro-ammoniacal, avec le tissu cellulaire de la moelle.

Le degré de cohésion des molécules qui forment le bois ne peut rendre compte, d'après M. Fremy, des différences chimiques qui existent entre ce corps et les fibres corticales, car la liqueur cuivrique est capable de dissoudre les corps les plus durs, l'albumen du Phytelephas par exemple.

Après avoir établi que les fibres du bois sont formées de principes différents, mais isomériques entre eux, l'auteur s'est appliqué à rechercher si ces principes ne pourraient pas se modifier par les réactifs et

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 275. Février 1859.

revenir à un état qui fût le même pour tous. Ses premiers essais ont porté sur le papier de riz. Lorsqu'on fait bouillir cette substance avec différents réactifs, tels que les acides minéraux étendus ou les alcalis, qui transforment l'amidon en dextrine et en sucre, elle devient bientôt transparente, se gonfle, et se convertit en cellulose soluble dans le réactif ammoniaco-cuivrique, tandis que les fibres primitives y étaient insolubles.

Les fibres ligneuses se comportent comme le tissu cellulaire de la moelle sous l'influence des acides et des alcalis.

Quant au tissu des champignons, il se sépare nettement du bois et de la moelle, car il n'est pas attaqué par le nouveau réactif, même après une longue ébullition avec les acides ou les alcalis minéraux.

En résumé, l'auteur formule ainsi son opinion (1) relativement à la composition des cellules végétales :

1° Les tissus utriculaires et fibreux des végétaux offrent dans leurs propriétés chimiques des différences telles, qu'il est impossible de les considérer comme formés par une substance unique plus ou moins agrégée, plus ou moins incrustée de corps étrangers.

2° Tous les tissus qui forment la charpente des végétaux présentent des compositions variables et ont souvent pour base des substances organiques différentes.

3° Les différences dans les propriétés de la cellulose ne proviennent ni de l'agrégation variable de la substance, ni des corps étrangers qui l'incrusteraient, mais bien des états *isomériques* que ce corps affecte dans l'organisation végétale.

L'auteur ajoute que dans de pareilles recherches, il faut se garder, pour purifier les corps, d'employer des agents énergiques; on doit éviter surtout l'emploi des acides ou des alcalis, car ces réactifs ramènent souvent les substances au même état et détruisent les modifications qu'on a tant d'intérêt à saisir.

Recherches chimiques sur la composition des cellules végétales, par M. PAYEN (2).

L'auteur, à propos des expériences de M. Fremy, revient sur ses recherches antérieures, et cherche à démontrer par divers exemples que si la cellulose se présente souvent avec des propriétés très-diverses, cela ne tient pas ordinairement à des modifications isomériques, mais à des différences de cohésion, et à cette circonstance que des substances

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 325 et 360. Février 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 210, 319, 326, 358 et 362. Janvier et février 1859.

étrangères organiques ou minérales sont souvent interposées au milieu de ses molécules. Il fait observer que la dureté des périspermes des phytelephas, dattiers, etc., n'est ni une preuve ni même un indice de cohésion plus forte; elle dépend de l'épaisseur très-grande des parois des cellules et du petit volume de leurs cavités.

On avait annoncé que la cellulose, qui est facilement altérable par les acides minéraux, résistait très-bien à l'action de l'acide acétique; il n'en est rien, car la moelle d'œschynomène tenue en ébullition pendant une heure avec de l'acide acétique à 8°, puis lavée à l'eau, se gonfle immédiatement et se dissout lentement dans le réactif cupro-ammoniacal.

L'auteur résume ainsi ses observations :

La cellulose des moelles dans les tiges souterraines et les tiges aériennes des plantes herbacées et ligneuses ne diffère pas beaucoup de celle qui constitue les fibres textiles, les poils de la graine du cotonnier et les cellules des divers tissus des plantes.

Toutes les fibres corticales ne sont pas homogènes; leurs parois sont épaissies dans les unes par des couches concentriques de cellulose presque pure, directement soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal; dans les autres, par la cellulose plus ou moins injectée et soluble seulement après épuration.

Les différences qui existent entre les propriétés de la cellulose primitivement homogène dans les organismes végétaux dépendent de sa cohésion et des substances injectées.

M. Payen ne regarde pas comme impossible qu'on parvienne à démontrer l'existence de divers états isomériques de la cellulose, mais il ne regarde pas cette démonstration comme acquise à la science.

Note sur la cellulose, par **M. PELOUZE.**

Voici quelques observations curieuses faites par M. Pelouze (1), concernant l'action de la potasse et celle de l'acide chlorhydrique sur la cellulose.

1° Quand on chauffe vers 160° un mélange de cellulose et de potasse caustique, qu'on lessive le mélange et qu'on y verse un acide, on obtient une matière qui présente la composition et les propriétés générales de la cellulose, mais qui se dissout, soit à chaud, soit à froid, dans les alcalis.

2° L'acide chlorhydrique très-concentré est un excellent dissolvant de

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 210 et 327. Janvier et février 1859.

la cellulose ; il la dissout avec la plus grande facilité et en peu d'instants.

L'eau forme dans ce liquide un précipité blanc de cellulose; mais si l'on attend un ou deux jours, on n'observe plus de précipité quand on ajoute l'eau : la cellulose a entièrement disparu, et la liqueur présente tous les caractères d'une solution de glucose.

3° L'eau acidulée par les acides chlorhydrique, sulfurique, agit sur la cellulose par une ébullition prolongée, et la transforme en matière sucrée; il suffit de quelques centièmes d'acide pour changer en glucose le papier, le vieux linge et la sciure de bois.

Nouveaux faits pour servir à l'histoire de la levure lactique, par M. PASTEUR (1).

Voici quelques nouveaux faits relatifs à la formation de la levûre lactique et que M. Pasteur cite à l'appui de cette opinion : que la levûre lactique est organisée comme la levûre de bière elle-même.

On a mêlé à de l'eau sucrée une petite quantité d'un sel d'ammoniaque, des phosphates et du carbonate de chaux précipité. Après vingt-quatre heures, la liqueur commence à se troubler et un dégagement de gaz a lieu; la fermentation continue les jours suivants. L'ammoniaque disparaît, les phosphates et le sel calcaire se dissolvent, du lactate de chaux prend naissance et on voit se déposer de la levûre lactique, le plus ordinairement associée à des infusoires. Souvent aussi la liqueur se charge de butyrate de chaux. En un mot, on constate tous les caractères de la fermentation lactique.

Si l'on supprime le carbonate de chaux, tout se passe de même; mais l'action est lente et s'arrête bientôt, probablement par suite de l'acidité que prend la liqueur.

Quant à l'origine de la levûre lactique, elle est due uniquement à l'air atmosphérique. Si l'on supprime tout contact avec lui, ou si l'on porte à l'ébullition le mélange des matières indiquées plus haut pour n'y laisser rentrer que de l'air chauffé au rouge, il ne se produit ni levûre, ni infusoires, ni fermentation.

Sur une nouvelle production des alcalis organiques, par M. E. JUNCADELLA (2).

L'action de l'ammoniaque sur les éthers nitriques de l'alcool et de l'esprit de bois a donné lieu à une production abondante d'éthylamine et de méthylamine dans les conditions suivantes :

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 337. Février 1859.
(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 342. Février 1859.

On prend de l'éther méthylnitrique ou éthylnitrique, on le mélange avec deux ou trois fois son poids d'alcool saturé de gaz ammoniac sec; on introduit le tout dans un tube de verre épais, on chauffe au bain-marie pendant deux jours, on distille le liquide avec de la potasse, et l'on reçoit les vapeurs alcalines dans de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec, on reprend par l'alcool ordinaire; on évapore encore à sec, on reprend le résidu une dernière fois par trois fois son volume d'alcool absolu. Après tous ces traitements on obtient le chlorhydrate de méthylamine ou d'éthylamine débarrassé du chlorhydrate d'ammoniaque auquel il était mélangé.

Production d'alcalis organiques, par **M. Ph. DE CLERMONT** (1).

A l'occasion du travail précédent, M. de Clermont fait remarquer avec raison que ce n'est pas la première fois qu'on a préparé les alcalis alcooliques avec des éthers à oxacides minéraux, comme M. Juncadella le dit dans son mémoire. M. de Clermont a montré en effet, dès l'année 1855 (2), que l'éther phosphorique, en réagissant sur de l'ammoniaque dissoute dans l'alcool, donne lieu à la formation de l'éthylamine.

Action de l'acide nitreux sur les alcaloïdes secondaires et tertiaires, par **M. Alfred RICHE** (3).

« Les travaux de MM. Hunt et Hofmann nous ont appris que les alcalis organiques volatils sont attaqués par l'acide nitreux ; que l'aniline donne de l'hydrate de phényle selon l'équation :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + AzO^5 = C^{12}H^6O^2 + 2Az + HO.$$

qu'avec l'éthylamine on obtient de l'éther nitreux :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 2AzO^3 = C^4H^5O, AzO^3 + 2Az + 2HO$$

« Il restait à savoir comment se comporteraient les alcaloïdes secondaires et tertiaires dans ces conditions. On pouvait prévoir de deux choses l'une: ou bien les radicaux resteraient unis, ou bien ils se sé-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 446. Février 1859.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLIV, p. 330.
(3) Thèse présentée et soutenue à l'Ecole de Pharmacie de Paris. Déc. 1858.

pareraient en donnant les produits que donne chacun d'eux quand il se décompose seul. Ainsi l'éthylaniline, prise pour exemple, pourrait se dédoubler selon les équations suivantes :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\H\end{array}\right.+AzO^{3}=\underset{\text{phénéthol}}{C^{16}H^{10}O^{2}}+2Az+HO$$

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\H\end{array}\right.+2AzO^{5}=C^{12}H^{6}O^{2}+C^{4}H^{5}O,AzO^{5}+2Az$$

« C'est cette dernière supposition qui se réalise.

« Si l'on introduit dans un tube bouché un peu d'éthylaniline, à laquelle on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, et qu'après avoir étendu d'eau le chlorhydrate on y fasse tomber peu à peu du nitrite de potasse impur, un vif dégagement de gaz se produit ; ce gaz est de l'azote, mais il est loin d'être pur, car il répand l'odeur de la pomme de reinette et brûle avec une flamme jaunâtre ; en même temps il se forme des gouttes huileuses brunes qui se réunissent à la surface du liquide.

« Quand on opère en grand dans un appareil distillatoire qui permet de recueillir les produits dégagés, on condense dans un tube convenablement refroidi un liquide très-volatil qui présente à l'analyse la composition de l'éther nitreux.

« Le liquide huileux séparé par l'éther, débarrassé de l'éthylaniline en excès au moyen de l'acide chlorhydrique, bout à 188°, et présente la composition et les propriétés de l'alcool phénique.

« La réaction n'est cependant pas aussi simple que l'indiquerait l'équation précédente ; après la distillation il reste dans la cornue un charbon boursouflé abondant ; d'un autre côté l'acide nitreux, réagissant plus profondément, donne des acides phéniques nitrés.

« J'ai répété ces essais sur la diéthylamine, en variant de diverses façons l'action de l'acide nitreux ; je n'ai pas obtenu une trace d'éther butylnitreux comme cela serait arrivé si les deux équivalents d'éthyle s'étaient soudés l'un à l'autre ainsi que le montre l'équation suivante :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\H\end{array}\right.+2AzO^{3}=C^{8}H^{9}O,AzO^{5}+2HO+2Az$$

« La diéthylamine se décompose comme l'éthylamine en fournissant deux équivalents d'éther nitreux :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\H\end{array}\right.+3AzO^{3}=2(C^{4}H^{5}O,AzO^{5})+HO,+2Az$$

« La diéthylaniline, soumise à l'action de l'acide nitreux, fournit encore de l'éther nitreux et de l'alcool phénique, mais cette réaction est loin d'être la seule que l'on observe ; on obtient peu d'éther nitreux et beaucoup d'acide nitrophénique. La combustion des éléments est poussée plus loin. »

CHIMIE ANIMALE

Sur la transformation de la guanine en xanthine, par M. Ad. STRECKER (1).

Il existe entre la composition de la guanine et celle de la sarcine des rapports de composition analogues à ceux que l'on constate entre l'acide benzamique et l'acide benzoïque, le glycocolle et l'acide acétique. Les formules suivantes montrent ces relations :

$$\underset{\text{guanine}}{C^{10}H^5Az^5O^2} = \underset{\text{sarcine}}{C^{10}H^4Az^4O^2} + AzH$$

$$\underset{\text{acide benzamique}}{C^{14}H^7AzO^4} = \underset{\text{acide benzoïque}}{C^{14}H^6O^4} + AzH$$

$$\underset{\text{glycocolle}}{C^4H^5AzO^4} = \underset{\text{acide acétique}}{C^4H^4O^4} + AzH \quad \text{(Cahours)}$$

Dans la pensée que la guanine et la sarcine pourraient être transformées l'une dans l'autre, M. Strecker a tenté d'abord quelques expériences sur la combinaison jaune nitrogénée de la guanine, dont il est question dans le mémoire suivant. Cette combinaison, dissoute dans l'acide chlorhydrique, est réduite par le zinc ou par le fer; mais la réduction est beaucoup plus facile dans des liqueurs alcalines : lorsqu'on traite la solution orangée du corps nitré dans la potasse par du sulfate ferreux, et qu'on fait bouillir, on obtient un précipité noir d'oxyde ferroso-ferrique. La liqueur filtrée est complétement incolore; traitée par l'acide acétique, elle donne un précipité floconneux qu'on recueille et qu'on lave à l'eau froide. Ce corps n'est ni de la guanine ni de la sarcine. Il est identique, par ses propriétés et par sa composition, à l'oxyde xanthique lui-même. C'est une poudre blanche ou jaunâtre qui exige pour se dissoudre 723 p. d'eau bouillante et 1950 p. d'eau froide. Elle est bien plus soluble dans l'ammoniaque et dans la potasse que dans les acides.

Sa solution dans la potasse, exposée longtemps à l'air dans des vases

(1) *Annalen der Chemie und Parmacie*, T. CVIII, p. 141. [Nouv. série, T. XXXII.] Novembre 1858.

plats, laisse déposer des paillettes cristallines. Les analyses qui ont été faites avec cette substance conduisent à la formule $C^{10}H^4Az^4O^4$ qui représente la composition de l'oxyde xanthique de Marcet.

Si l'on fait abstraction du produit nitrogéné intermédiaire, la transformation de la guanine en xanthine peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$C^{10}H^5Az^5O^2+O^3=C^{10}H^4Az^4O^4+HO+Az.$$

La xanthine ne perd rien de son poids lorsqu'on la chauffe à 100° ou même à 150°. Sa solution aqueuse saturée et froide donne avec le sublimé un précipité blanc; avec l'acétate de cuivre rien à froid, un précipité floconneux jaune vert à l'ébullition; avec le nitrate d'argent, un précipité floconneux peu ou point soluble dans l'ammoniaque, mais soluble à chaud dans l'acide nitrique étendu. La solution de xanthine dans l'ammoniaque donne un précipité blanc avec une solution ammoniacale de chlorure de zinc ou de chlorure de cadmium; avec l'acétate de plomb on obtient des flocons blancs qui se convertissent souvent en paillettes cristallines.

Les propriétés basiques de la xanthine sont moins prononcées encore que celles de la guanine et de la sarcine. Le sulfate de xanthine $C^{10}H^4Az^4O^4$, $2(SO^3HO)+2aq$ peut être préparé en dissolvant à chaud la xanthine dans l'acide sulfurique pas trop concentré, et laissant refroidir. La liqueur se remplit de paillettes cristallines que l'on recueille et qu'on dessèche sur une plaque de porcelaine dégourdie. Ces cristaux, inaltérables à l'air, sont décomposés par l'eau. Le nitrate de xanthine forme de petits mamelons jaunes. Le chlorhydrate $C^{10}H^4Az^4O^4,HCl$ se dépose de la solution bouillante de xanthine dans l'acide chlorhydrique, sous forme d'agglomérations demi-sphériques de cristaux très-fins et d'un aspect soyeux lorsqu'ils sont écrasés. Ces cristaux se dissolvent assez difficilement dans l'eau bouillante. Une eau mère froide qui en était saturée n'en renfermait que 1 p. sur 153 p. de la solution. Cette solution, même concentrée et chaude, ne précipite pas par le chlorure de platine.

La xanthine se dissout facilement dans l'ammoniaque et dans la potasse. Lorsqu'on la fait bouillir avec de la baryte caustique, elle se convertit en une combinaison peu soluble $C^{10}H^4Az^4O^4+2(BaO,HO)$.

Une solution ammoniacale de xanthine ajoutée à du nitrate d'argent forme un précipité incolore gélatineux, renfermant $C^{10}H^4Az^4O^4+2AgO$.

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution de xanthine dans l'acide nitrique étendu, on obtient un précipité floconneux qui se dissout à l'ébullition et se dépose d'autant plus lentement par le refroidisse-

ment que la liqueur renferme plus d'acide nitrique. Ce précipité, qui paraît être une combinaison de xanthine et de nitrate d'argent, est décomposé par l'eau qui lui enlève de l'acide nitrique.

L'urine normale renferme une petite quantité de xanthine. On peut en isoler ce principe en mettant à profit la propriété qu'il possède de précipiter par l'acétate de cuivre et par le nitrate d'argent.

Le produit nitrogéné dérivé de la guanine, et qui fournit la xanthine par l'action des agents réducteurs, a déjà été obtenu par MM. Neubauer et Kerner, qui lui attribuent la composition :

$$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzO^4\end{matrix}\right\}Az^2O^2+HO,AzO^5.$$

Cette formule ne paraît pas exacte. Pour préparer le composé dont il s'agit, on dissout la guanine dans de l'acide nitrique de 1,15 à 1,20 bouillant et on jette dans la solution chaude de petits fragments de nitrite de potasse. Ils se dissolvent avec un vif dégagement de gaz, mais sans formation de bioxyde d'azote. On continue jusqu'à l'apparition de vapeurs rouges, et on verse ensuite la liqueur dans une grande quantité d'eau froide. Il se précipite d'abondants flocons jaune citron que l'on recueille et qu'on lave. Pour les purifier on les dissout dans l'eau bouillante. Les analyses de ce produit n'ont pas donné des résultats parfaitement concordants, de telle sorte qu'on se saurait décider s'il renferme

$$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^3\\AzO^2\end{matrix}\right\}Az^4O^4 \quad \text{ou} \quad C^{10}\left\{\begin{matrix}H^3\\AzO^4\end{matrix}\right\}Az^4O^4$$

Quoi qu'il en soit, par l'action des agents réducteurs le groupe nitrogéné AzO^2 ou AzO^4 est détruit et la xanthine est mise en liberté.

M. Strecker regarde comme probable que le même produit nitrogéné prend naissance lorsqu'on traite par l'acide nitrique concentré soit la guanine, soit la xanthine, soit la sarcine; la substance obtenue dans les trois cas se comporte en effet de la même manière avec la potasse et avec l'ammoniaque. Pour ce qui concerne en particulier le corps nitrogéné dérivé de la sarcine, on peut le transformer en xanthine en le dissolvant dans la potasse et en traitant la liqueur par le sulfate ferreux. De la solution filtrée l'acide acétique précipite de la xanthine.

Sur la sarcine, par **M. Ad. STRECKER** (1).

Dans la préparation de la créatine par le procédé de M. Liebig on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 129. [Nouvelle série, T. XXXII.] Nov. 1858.

obtient, comme on sait, un liquide sirupeux qui contient diverses substances définies parmi lesquelles cet illustre chimiste a signalé la créatinine, l'acide inosique et l'acide lactique. M. Strecker (1) est parvenu, il y a quelque temps, à retirer de cette eau mère une substance douée de propriétés legèrement basiques et qu'il a désignée sous le nom de *sarcine*. Pour l'isoler il profite de la propriété que possède cette substance de former avec l'acétate de cuivre un précipité floconneux qu'il recueille et qu'il décompose par l'hydrogène sulfuré. La sarcine constitue une poudre cristalline qui supporte sans se décomposer une température de 150°. Elle exige pour se dissoudre 300 p. d'eau froide, 78 p. d'eau bouillante et 900 p. d'alcool bouillant.

Sa composition est représentée par la formule $C^{10}H^4Az^4O^2$. La sarcine possède les caractères d'une base faible; avec l'acide chlorhydrique elle forme un composé cristallisable en tables incolores et renfermant $C^{10}H^4Az^4O^2,HCl+2aq$. Ce chlorhydrate peut se combiner à un équivalent de bichlorure de platine pour former un sel double jaune et cristallin.

Lorsqu'on dissout la sarcine dans l'acide sulfurique concentré et qu'on abandonne cette dissolution à l'air ou qu'on y ajoute de l'alcool, il se dépose des aiguilles incolores de sulfate de sarcine; ces cristaux sont décomposés par l'eau. On obtient le nitrate de sarcine en gros cristaux en abandonnant à elle-même une solution de sarcine dans l'acide nitrique concentré et tiède.

La manière dont la sarcine se comporte avec les oxydes et les sels la rapproche du glycocolle. Elle se dissout très-facilement dans la potasse. Avec la baryte elle forme une combinaison cristalline $C^{10}H^4Az^4O^2$, $2BaO+2aq$. Sa propriété la plus caractéristique est l'action qu'elle exerce sur le nitrate d'argent. Une solution aqueuse de sarcine donne avec ce sel un précipité floconneux qui se dissout, à l'ébullition, dans un grand excès d'acide nitrique. Par le refroidissement il se dépose de petites paillettes de nitrate d'argent et de sarcine $C^{10}H^4Az^4O^2,AgO,AzO^5$; avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, la sarcine forme un précipité gélatineux qui renferme $C^{10}H^4Az^4O^2,2AgO$.

Par l'ensemble de ses propriétés la sarcine se rapproche beaucoup de la guanine, $C^{10}H^5Az^5O^2$, matière azotée découverte par M. Unger dans le guano. La guanine forme avec le nitrate d'argent une combinaison insoluble; son sulfate est décomposé par l'eau comme le sulfate de sarcine. Elle se dissout dans l'eau de baryte bouillante et donne par le refroidissement des aiguilles de guanine barytique analogue à la sarcine barytique. Quelques différences se manifestent dans l'action de l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CII, p. 104. Mai 1857.

nitrique sur les deux corps. La solution incolore de guanine dans cet acide se colore déjà par l'évaporation au bain-marie, et laisse un résidu jaune citron, en apparence amorphe, et qui se dissout dans la potasse avec une couleur rouge.

Une solution de sarcine pure dans l'acide nitrique de 1,20 ne se colore pas par l'évaporation et laisse un résidu incolore qui se redissout dans la potasse sans coloration. Ce n'est qu'en évaporant la xanthine avec de l'acide nitrique fumant que l'on obtient un résidu jaune qui se comporte avec la potasse comme le produit obtenu avec la guanine.

La xanthine ou l'oxyde xanthique et l'hypoxanthine de M. Scherer se comportent comme les corps précédents avec l'acide nitrique. La xanthine renferme les éléments de l'acide urique et de la sarcine :

$$\underset{\text{xanthine}}{2C^{10}H^4Az^4O^4} = \underset{\text{ac. urique}}{C^{10}H^4Az^4O^6} + \underset{\text{sarcine}}{C^{10}H^4Az^4O^2}$$

mais il est impossible de réaliser cette synthèse en mélangeant des dissolutions de chlorhydrate de sarcine et d'urate de potasse. Le précipité cristallin que l'on obtient dans ce cas diffère essentiellement de la xanthine. La sarcine se rapproche beaucoup dans ses propriétés de l'hypoxanthine, et l'on pourrait être tenté de considérer ces deux substances comme identiques (1). Cependant on constate quelques différences entre les propriétés de la substance décrite par M. Scherer et celles de la sarcine. Néanmoins M. Strecker regarde comme possible que l'hypoxanthine de M. Scherer renferme de la sarcine, mais mélangée avec de la xanthine. Nous serions tenté d'aller plus loin que M. Strecker et de nous ranger de l'avis de M. Scherer qui croit à l'identité des deux matières. Les légères différences de propriétés qui ont été constatées entre l'hypoxanthine et la sarcine peuvent tenir au mélange d'une substance étrangère, de la xanthine, par exemple. Mais dans tous les cas cette matière n'a pu exister qu'en quantité insignifiante dans le produit primitif de M. Scherer. Car il ne faut pas oublier que ce produit a donné à l'analyse des résultats conduisant à la formule $C^{10}H^4Az^4O^2$.

(1) Cette identité est admise par M. Scherer. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVII, p. 344. *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 120.

CHIMIE GÉNÉRALE

Mémoire sur les équivalents des corps simples,
par **M. J. DUMAS** (1).

Nous avons résumé dans les numéros précédents les remarquables résultats théoriques que M. Dumas a déduits de ses recherches sur les équivalents des corps simples ; nous allons indiquer aujourd'hui les procédés qu'il a employés et les résultats numériques auxquels il a été conduit.

1° — L'équivalent du chlore a été déterminé au moyen de l'équivalent de l'argent qui est parfaitement connu et représenté par 108, celui de l'hydrogène étant pris pour unité.

L'argent pur en grenailles était placé dans un tube de verre incliné, chauffé au rouge et dans lequel on a fait passer un courant de chlore sec; le chlorure fondu s'écoulait dans la partie inférieure du tube : on le pesait dans le tube lui-même.

Toutes les pesées étaient faites dans le vide ; et pour se mettre à l'abri de ces causes d'erreur constantes qui, les circonstances étant identiques, exercent une influence toujours la même et conduisent à des résultats qui n'en sont pas moins inexacts quoique toujours semblables, on a opéré sur des poids d'argent très-différents, 5 gr., 10 gr., 15 gr.

108 gr. d'argent exigent pour se convertir en chlorure 35gr.,5 de chlore, comme l'avaient prouvé les recherches antérieures.

2° *Cuivre.* — Les expériences faites sur ce métal, soit en réduisant son bioxyde, soit en transformant le métal en sulfure, placent son équivalent entre 31,5 et 32, vers 31,75, mais les résultats ne sont pas assez concordants pour qu'on puisse les regarder comme définitifs.

3° *Barium.* — Les déterminations de M. Salvetat, confirmées par des expériences plus récentes effectuées à l'Ecole normale, assignaient au barium 68 pour équivalent.

M. Dumas n'a jamais pu rencontrer un équivalent aussi faible. Il a fait, à cet égard, plusieurs séries de déterminations.

Il a transformé du nitrate de baryte pur en chlorure de barium, par

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LV, p. 129. Février 1859.

une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique, et il a fondu le chlorure de barium dans des nacelles de platine, au milieu d'un courant de gaz chlorhydrique; cette dernière précaution avait été prise parce que le chlorure de barium, lorsqu'il est fondu dans l'air, prend une réaction alcaline très-prononcée.

Il a, d'autre part, purifié et fondu du chlorure de barium obtenu par M. Kuhlmann sur une grande échelle, en cristaux volumineux.

Il a enfin amené à l'état de chlorure du carbonate de baryte très-pur, employé à l'Ecole normale pour les expériences qui avaient donné 68 pour l'équivalent du métal. Ces différents échantillons de chlorure de barium ayant été décomposés par le nitrate d'argent, M. Dumas a obtenu, pour l'équivalent du barium, des nombres très-rapprochés de 68,50, mais le plus souvent un peu supérieurs à ce nombre.

Les résultats oscillent entre 68,47 et 68,56.

4° *Molybdène.* — L'acide molybdique, préparé au moyen du sulfure naturel de molybdène, soumis au grillage dans un courant d'oxygène, était en très-beaux cristaux.

Il était pesé dans une nacelle de porcelaine non vernie. On commençait la réduction par l'hydrogène dans un tube en verre, à une basse température, et on la terminait dans un tube de porcelaine non vernie, à la chaleur rouge d'un bon fourneau à réverbère.

La moyenne de cinq expériences fournit 48,0 pour l'équivalent du molybdène.

5° *Tungstène.* — On a réduit l'acide tungstique par l'hydrogène. Les expériences sont très-difficiles à réaliser, lorsqu'on veut éviter toute cause d'erreur.

L'acide tungstique se réduit avec une grande facilité et il est très-difficile de l'obtenir d'un beau jaune sans mélange d'une teinte légèrement verdâtre.

On doit calciner du tungstate d'ammoniaque en cristaux volumineux, n'agir que sur de très-faibles proportions de cette substance, placée dans une capsule à fond plat.

Le tungstène formé réduisant le platine, il faut éviter l'emploi de nacelles de ce métal; on doit proscrire avec autant de rigueur toute nacelle ou tout tube verni ; enfin il faut prendre garde à la mobilité mécanique très-grande dont jouit l'acide tungstique et qui se manifeste par l'entraînement du métal réduit fort loin de la nacelle où l'on avait placé l'acide.

Après avoir écarté toutes ces causes d'erreur, on a obtenu 92 pour l'équivalent du tungstène.

6° *Soufre.* — On a transformé le soufre en sulfure d'argent en opérant successivement sur 5, 10, 15 grammes de métal pur et sur un excès de soufre distillé trois fois, cristallisé deux fois dans le sulfure de carbone, et dont vingt grammes ne laissaient pas, après combustion, de résidu appréciable.

L'opération se faisait dans un tube incliné qui permettait de faire les pesées dans le vide.

La moyenne de cinq expériences a fourni 16,0098 pour l'équivalent du soufre.

Les déterminations suivantes ont été faites presque toutes par le même procédé : il consiste à obtenir un chlorure pur du corps dont on veut déterminer l'équivalent, et à doser le chlore qui y est contenu à l'état de chlorure d'argent.

7° Les expériences faites sur le *cobalt* ont confirmé l'ancien équivalent de ce métal (29,5).

8° *Nickel.* — Le nickel fondu en lingots a été dissous dans l'eau régale. Le liquide évaporé plusieurs fois, repris chaque fois par l'acide chlorhydrique, a laissé un chlorure qu'on a évaporé à sec. On l'a soumis à l'influence d'un courant de gaz chlorhydrique pendant vingt-quatre heures.

Dans d'autres expériences on a produit le chlorure directement par l'action du chlore sur le nickel en éponge. Ce chlorure a été décomposé par le nitrate d'argent.

Les nombres obtenus oscillent entre 29,53 et 2,949.

9° L'équivalent du *manganèse* reste fixé au nombre 27,50, déjà trouvé par Berzelius.

10° *Aluminium.* — On a fait quelques déterminations en changeant l'aluminium en alumine, mais on ne peut pas leur accorder une grande confiance, car l'aluminium n'est jamais pur, mais contient toujours du fer et du silicium. Ces impuretés entraînent des corrections compliquées.

On a obtenu des résultats plus sûrs en décomposant le chlorure d'aluminium par le nitrate d'argent. On se servait d'un chlorure d'aluminium qu'on distillait plusieurs fois dans l'hydrogène, d'abord sur du fer, puis sur de l'aluminium.

Sept analyses ont été exécutées et ont fourni, pour l'équivalent cherché, des nombres très-voisins de 13,75.

11° *Etain.* — Berzelius, en oxydant l'étain par l'acide azotique, avait obtenu 58,8 pour l'équivalent de ce métal; M. Dumas en répétant ces expériences, a reconnu que l'acide stannique retient avec opiniâtreté une petite quantité d'eau qui ne disparaît qu'au rouge ; en portant

l'oxyde à cette température, il a obtenu des nombres très-rapprochés de 59, tels que 58,96 et 59,10.

Il a contrôlé ces résultats au moyen du bichlorure d'étain, dont il a dosé le chlore par l'argent : les nombres obtenus ont été exactement les mêmes, dépassant plutôt légèrement 59 que restant au-dessous.

12° *Fer.* — On a préparé du protochlorure de fer et on l'a chauffé longtemps dans un courant d'acide chlorhydrique mêlé d'un peu d'hydrogène jusqu'à ce qu'il fût tout à fait incolore. La détermination du chlore a conduit au nombre 28 donné par Berzelius.

13° *Cadmium.* — Le chlorure de cadmium préparé directement et maintenu en fusion dans des nacelles de platine, au milieu du gaz chlorhydrique, pendant cinq à six heures, a donné des nombres qui conduisent au nombre 56 pour l'équivalent du métal. Cependant les résultats sont toujours un peu supérieurs à ce chiffre.

14°-15° *Brome et iode.* — Le bromure et l'iodure d'argent purs ont été transformés en chlorure de ce métal par l'action du chlore sec, et le chlorure formé a été tenu longtemps en fusion.

L'équivalent du brome est exactement représenté par 80, celui de l'iode par 127.

16° *Fluor.* — On a converti le fluorure de calcium en sulfate de chaux, par l'action plusieurs fois répétée de l'acide sulfurique; mais la décomposition étant lente et difficile, on ne peut avoir une confiance absolue dans ce procédé.

Pour contrôler les résultats ainsi obtenus, on a converti le fluorure de sodium et le fluorure de potassium en sulfates de soude et de potasse, et l'on a obtenu des nombres se confondant le plus souvent avec le chiffre 19, qui est l'équivalent anciennement attribué au fluor.

17° *Phosphore.* — Le protochlorure de phosphore, préparé par le procédé habituel et purifié par tous les moyens indiqués, a fourni le nombre 31, admis par M. Schrötter; du protochlorure de phosphore, obtenu en distillant du phosphore rouge avec du calomel bien desséché, a donné les mêmes résultats.

18° *Arsenic.* — L'équivalent de l'arsenic, déterminé au moyen de son chlorure, paraît être plus rapproché du nombre 75 indiqué par M Pelouze, que du nombre 75,5 attribué par Berzelius à ce corps.

19° *Antimoine.* — Le chlorure d'antimoine a fourni des nombres se confondant avec 122.

20° *Bismuth.* — Le bismuth a été attaqué par le chlore gazeux et converti en chlorure qu'on a distillé sur un excès de bismuth réduit

en poudre; le chlorure distillé a été fractionné en trois produits, et on n'a employé que le deuxième et le troisième, car le premier donne une matière qui est brune après fusion et qui dépose des flocons bruns.

L'équivalent oscille entre 210,07 et 210,57.

21° *Sodium.* — Du sel marin exempt de sulfate et de sel de magnésie, purifié par dix cristallisations successives, a été fondu et le chlore a été changé en chlorure d'argent.

D'autres expériences ont été faites avec du sel marin préparé avec de la soude retirée de l'acétate de soude pur.

On a obtenu sensiblement, dans sept analyses différentes, le nombre 23 pour l'équivalent du sodium.

22° *Silicium.* — On a préparé le chlorure de silicium, qu'on a purifié avec les précautions les plus attentives par des distillations réitérées; son point d'ébullition se maintenait invariable à 59°, sous la pression de 0m,760.

Ce chlorure était enfermé dans une ampoule qui en était remplie, et qu'on brisait dans un flacon contenant de l'eau. La précipitation de l'argent n'est pas gênée par la présence de la silice.

La moyenne de plusieurs analyses conduit à un nombre qui se confond sensiblement avec 14.

23° *Sélénium.* — Un poids donné de sélénium a été converti en chlorure. On a déterminé le poids du chlorure, formé et soigneusement condensé. On a obtenu ainsi, pour l'équivalent du sélénium, des nombres très-voisins de 39,75.

L'équivalent du tellure doit probablement être représenté par 64,5 au lieu de 64, nombre généralement admis.

24° *Magnésium.* — Cet équivalent n'a pu être fixé d'une manière bien certaine, parce qu'on n'a pu se procurer encore un chlorure de magnésium débarrassé de sels alcalins ou calcaires, ou ne contenant pas de magnésie.

Assurément, l'équivalent estimé à 12,5 par Berzelius est trop élevé. En admettant 12,25, on serait plus près de la vérité; mais avant d'accepter ce chiffre lui-même, il faudrait être sûr de le retrouver plus constamment. Tant qu'on n'y sera pas parvenu, on peut conserver le chiffre 12.

25° *Calcium.* — On a traité du marbre blanc par de l'acide chorhydrique pur étendu de quatre fois son poids d'eau distillée.

La dissolution a été mise en contact avec un excès de lait de chau pure.

Le chlorure, évaporé à sec, a été tenu en fusion dans des nacelles en platine au milieu du gaz chlorhydrique. Ainsi purifié et décomposé par le nitrate d'argent, il a donné, en moyenne, le nombre 20,01 pour l'équivalent du calcium.

26° *Strontium.*—Le chlorure de strontium est très-difficile à préparer. On a fait dissoudre 500 grammes de chlorure de strontium déjà purifié par des cristallisations répétées en grand. On a ajouté 25 grammes d'acide sulfurique concentré à la dissolution, et après une digestion de trois jours, on a fait bouillir le mélange pendant douze heures. Au bout de ce temps, le chlorure a été précipité par l'acide chlorhydrique, puis dissous à cinq reprises successives dans l'acide chlorhydrique bouillant et séparé de celui-ci par cristallisation. Dès la seconde dissolution, les eaux mères demeurèrent incolores. Dans la première, la présence du chlorure de fer était manifeste, malgré la pureté apparente du produit.

Enfin, le chlorure ainsi purifié a été fondu dans l'acide chlorydrique sec, qui a été lui-même déplacé par un courant d'acide carbonique sec.

Dans ces conditions, on obtient sensiblement 43,75 pour l'équivalent du strontium.

27° *Plomb.* — L'équivalent du plomb, porté à 103,5 par Berzelius, n'a pas subi de modification. On s'est servi du chlorure de plomb; la grande difficulté est d'obtenir du chlorure anhydre et privé d'acide chlorhydrique : pour donner une idée de cette difficulté, nous citerons ce fait observé par M. Dumas, que même après soixante heures de séjour dans une étuve à 250°, la fusion de 8,117 de chlorure en dégage encore 0,0046 d'eau et 0,0004 d'acide chlorhydrique; il est nécessaire de le fondre à l'abri de l'air et de l'humidité, dans un courant de gaz carbonique, pour qu'il soit tout à fait privé d'eau et d'acide chlorhydrique.

Note sur la classification des éléments chimiques et la réunion du plomb à la série des calcoïdes, par **M. A. BAUDRIMONT** (1).

Les sulfates naturels de chaux, de baryte, de strontiane et de plomb, cristallisent en prismes droits rhomboïdaux dont les angles, pour les composés dans lesquels entrent ces trois derniers éléments, varient entre 101°,42' et 104°,30'.

L'arragonite et les carbonates naturels de strontiane (strontianite), de baryte (withérite), de plomb (céruse), cristallisent aussi en prismes

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 594. Mars 1859.

droits rhomboïdaux, dont les angles varient entre 116°,5' et 118°,57'. Ces composés agissent de la même manière sur la lumière.

L'azotate de plomb et l'azotate de baryte cristallisent en octaèdres réguliers.

Les chlorures de ces métaux sont solubles dans l'eau.

Les chromates de baryte et de plomb sont insolubles dans ce liquide.

En tenant compte de ces analogies, l'auteur est disposé à ajouter le plomb à la série des métaux qui se groupent autour du calcium.

CHIMIE MINÉRALE

Note relative à l'action de la chaleur sur les diverses variétés du soufre, par **M. Marcellin BERTHELOT** (1).

On a maintenu à 100° et à 111° les diverses variétés de soufre insoluble, et on a déterminé les proportions de soufre insoluble non transformé en soufre soluble au bout des divers intervalles de temps.

I. Les expériences faites à 100° se résument dans le tableau suivant :

Sur 100 p. de soufre, demeurent insolubles au bout de

Le soufre insoluble provient:	5 minutes	15 minutes.	30 minutes	1 heure	2 heures	5 heures
1° Des hyposulfites	16	entièrement transformés	»	»	»	»
2° Du soufre trempé	74,5	54	20	0,3	»	»
3° De la fleur de soufre	88	60	54	23	11	7,5
4° De la fleur de soufre	88,5	74,5	»	31	25	14
5° Du chlorure	63 } ramollis	36	29	15	13,5	11
6° Du chlorure	57 } ramollis	30	27	15	13	11

II. On a opéré à 111° de la façon suivante :

Dans un tube de verre mince on introduit quelques grammes de soufre et un thermomètre sensible. On place le tube dans un bain d'huile tenu entre 110° et 112°.

1° Le soufre insoluble extrait du soufre trempé fond bientôt, et la température s'élève de quelques degrés au-dessus de la température du bain. Au bout d'un quart d'heure, les deux températures sont les mêmes; le soufre renferme encore six centièmes de soufre insoluble.

(1) *Annales de Chimie et de Physique.* T. LV, p. 211. Février 1859.

2° Avec le soufre insoluble retiré de la fleur de soufre, le dégagement de chaleur est plus intense et dure plus d'une demi-heure. Au bout d'une heure le soufre renferme encore neuf centièmes de soufre insoluble.

3° Avec le soufre insoluble récemment extrait du chlorure, le dégagement de chaleur est encore plus intense et plus prolongé. Au bout d'une heure, tout est changé en soufre cristallisable.

Du soufre insoluble, contenu dans une fleur de soufre datant de près de cinquante ans, a dégagé également de la chaleur; seulement, le dégagement est plus lent et moins considérable que celui qui répond à la fleur de soufre récente; au bout de dix minutes, le soufre est agglomeré et non fondu, il contient encore 83 centièmes de soufre insoluble; au bout d'une demi-heure, il n'est pas complétement fondu et renferme 10 centièmes de soufre insoluble non transformé.

Il résulte de ces expériences que la durée du dégagement de chaleur et son intensité, avec les divers soufres, correspondent d'une manière générale avec leur stabilité relative, et que les dégagements de chaleur sont réellement dus, en partie du moins, à la transformation du soufre insoluble en soufre octaédrique; car, dans la dernière expérience, tout le soufre insoluble avait cessé depuis longtemps d'être mou et plastique, et par suite on ne peut attribuer les dégagements de chaleur observés dans la transformation à l'état transitoire par lequel le soufre insoluble passe avant d'atteindre sa cohésion définitive.

Electrolyse de l'acide sulfurique, par **M. A. GEUTHER** (1).

L'acide sulfurique anhydre n'est pas décomposable par le courant d'une pile de quatorze éléments de Bunsen.

Lorsqu'on mélange 4 parties d'acide sulfurique anhydre avec 1 partie d'acide monohydraté, on obtient un liquide cristallisable à 20°, que le courant traverse, quoique difficilement. Il se dégage de l'oxygène au pôle positif, et aucun gaz au pôle négatif; mais on aperçoit à ce dernier des traces de coloration bleue.

Les proportions étant modifiées, de manière à avoir 3 parties d'acide anhydre pour 1 partie d'acide monohydraté, le même courant produit au pôle positif un dégagement plus abondant d'oxygène; au pôle négatif on remarque la formation d'une faible quantité de gaz, avec coloration en bleu du liquide et odeur d'acide sulfureux. A mesure que la tempé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 129. [Nouv. série, T. XXXIII.] Février 1859.

rature du liquide s'élève, le dégagement d'acide sulfureux devient plus abondant, et la coloration bleue disparaît.

Les mêmes phénomènes se présentent avec plus d'énergie dans une solution de 2 parties d'acide anhydre dans 1 partie d'acide monohydraté.

La coloration bleue montre qu'il y a séparation de soufre et formation du composé qui se produit par la dissolution d'un peu de soufre dans l'acide sulfurique anhydre. Le dégagement d'acide sulfureux n'est dû qu'à une action secondaire favorisée par la chaleur. En effet, le composé bleu, obtenu directement par l'addition de soufre à de l'acide sulfurique anhydre, se détruit à + 60° avec dégagement d'acide sulfureux, comme celui qui prend naissance par l'action du courant électrique.

Quant à la séparation du soufre, l'auteur admet qu'elle est produite par l'action immédiate du courant et qu'elle n'est pas due à une action réductrice qu'exercerait au pôle négatif l'hydrogène de l'acide sulfurique hydraté.

Il a reconnu, néanmoins, que dans l'électrolyse de l'acide sulfurique monohydraté, lorsqu'on maintient la température à 0°, il ne se dégage pendant assez longtemps que de l'hydrogène et de l'oxygène.

Recherches sur la composition des aluminates déduite de celle des fluorures, par M. Ch. TISSIER (1).

L'alumine semble susceptible de se combiner avec les alcalis en plusieurs proportions pour former des composés correspondant à plusieurs espèces de fluorures doubles, qui ont été trouvés dans la nature et où il suffit de remplacer le fluor par l'oxygène pour avoir la série des aluminates.

		Fluorures doubles.	Alumin. correspondants.
Cryolithe		$Al^2Fl^3,3NaFl$	$Al^2O^3,3NaO$
Cryolithes	1re espèce	$2(Al^2Fl^3),3NaFl$ (Hermann)	$2(Al^2O^3),3NaO$
	2e espèce	$Al^2Fl^3,2NaFl$ (Chodnew)	$Al^2O^3,2NaO$
Inconnu		$Al^2Fl^3,NaFl$	Al^2O^3,NaO.

Aluminate de soude. — $Al^2O^3,3NaO$. Ce sel est blanc, incristallisable, moins caustique que l'hydrate de soude et très-soluble dans l'eau. Il est insoluble dans l'alcool, qui peut même le décomposer en alumine et en hydrate de soude; il est très-peu fusible.

Saturées par un acide, les solutions de ce sel donnent un abondant précipité d'alumine qui se redissout par un excès d'acide; cependant

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 627. Mars 1859.

l'acide carbonique et l'acide borique en précipitent l'alumine sans pouvoir la redissoudre.

C'est sur la décomposition de l'aluminate de soude par l'acide carbonique qu'est fondé un nouveau procédé de fabrication de l'alumine et du carbonate de soude avec la cryolithe.

La chaux réagit sur l'aluminate de soude comme sur le carbonate, ce qui complique le phénomène de la décomposition de la cryolithe par la chaux.

L'aluminate de soude ne saponifie nullement les corps gras, ce qui prouve que cet aluminate, que l'auteur regarde comme tribasique, ne renferme pas de soude libre.

On emploie avec succès les aluminates de potasse et de soude comme mordants en teinture et en impression; les tissus doivent être exposés à l'air, afin que l'acide carbonique, s'emparant de la soude, mette l'alumine en liberté.

Aluminate de chaux. — On obtient, par double décomposition, des aluminates de chaux renfermant depuis 33 jusqu'à 52 0/0 d'alumine; ni l'alumine ni la chaux ne s'y trouvent à l'état de liberté.

L'aluminate de chaux qui se rapproche le plus de la formule $Al^2O^3,3CaO$ constitue un précipité blanc, un peu gélatineux, soluble dans les acides étendus et susceptible d'être ramené par une dissolution bouillante d'acide borique à l'état de :

$$2Al^2O^3,3CaO.$$

Sur les chlorures doubles de bismuth et de potassium, et de bismuth et d'ammonium, par **M. RAMMELSBERG** (1).

On dissout du bismuth dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, on chasse l'acide libre par évaporation, et l'on ajoute de l'eau et du chlorure de potassium dans la proportion d'un équivalent de potassium pour un de bismuth : on obtient ainsi une solution limpide qui, par évaporation lente, donne des octaèdres à base rhombe dont la composition est exprimée par la formule :

$$2\,KCl+BiCl^3+5\,Aq.$$

Ce sel a été préparé par M. Jacquelain, qui a employé une quantité double de chlorure de potassium.

M. Arppe (2) l'a obtenu à l'état anhydre, sous forme de tables rhomboïdales.

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CVI, p. 145. 1859. N° 1.
(2) *Poggendorff's Annalen*, T. LXIV, p. 247.

L'eau le décompose entièrement.

En opérant de même avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient la combinaison isomorphe

$$2\,AzH^4Cl + BiCl^3 + 5\,Aq.$$

En employant une quantité double de sel ammoniac, M. Jacquelain a obtenu le même sel, anhydre, en doubles pyramides hexagonales. Avec six atomes de sel ammoniac, M. Arppe a vu se former des tables rhomboïdales de la combinaison

$$3\,AzH^4Cl + BiCl^3.$$

Les eaux mères du sel $2AzH^4Cl + BiCl^3 + 5Aq$. renferment un autre sel qui cristallise souvent avec le premier, mais qui est hexagonal et qui présente les faces P, e^1, a^1.

$$P/P = 75°4'\ e^1/e^1 = 64°5'\ P/a^1 = 113°\,32'.$$

Les cristaux sont ordinairement maclés suivant a^1. La composition de ce sel est représentée par la formule :

$$5\,AzH^4Cl + 2BiCl^3.$$

Sur les combinaisons d'azotate de potasse et d'azotate d'argent, par **M. Henri ROSE** (1).

L'azotate de potasse se comporte vis-à-vis de l'azotate d'argent comme l'azotate de soude (2). Lorsque l'azotate de potasse se trouve en solution avec l'azotate d'argent et en grand excès par rapport à ce dernier sel, il cristallise souvent par évaporation lente au-dessus de l'acide sulfurique, dans sa forme prismatique et parfaitement pur d'azotate d'argent. Lorsque la quantité de ce dernier sel est plus grande, on obtient des cristaux de la forme de l'azotate de potasse, qui renferment de l'azotate d'argent. Dans une expérience on y a trouvé 34,85 d'azotate d'argent pour 65,07 d'azotate de potasse, ce qui correspond à la formule $AgO,AzO^5 + 3KO,AzO^5$. Les cristaux peuvent d'ailleurs renfermer des proportions quelconques des deux sels.

L'azotate de protoxyde de mercure ne cristallise ni avec l'azotate d'argent, ni avec celui de potasse.

Sur le sulfure de niobium, par **M. Henri ROSE** (3).

M. Rose a obtenu le sulfure de niobium par l'action des vapeurs de

(1) *Poggendorff's Annalen*, T. CVI, p. 320. 1859. N° 2.
(2) Voir *Poggendorff's Annalen*, T. CII, p. 436.
(3) *Poggendorff's Annalen*, T. CV, p. 424. 1858. N° 11.

sulfure de carbone au rouge sur l'acide niobique et par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de niobium. Les produits préparés dans différentes opérations n'ont pas offert une composition constante. La quantité de soufre a varié de 29,9° à 33,85 0/0. Le sulfure le plus riche en soufre a été obtenu en décomposant par l'hydrogène sulfuré le chlorure de niobium chauffé dans un tube. La quantité de soufre qu'il renferme (33,85 33,74) se rapproche sensiblement de celle qu'exige la formule Nb^2S^3.

L'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide niobique et sur le niobate de soude au rouge donne du sulfure de niobium mélangé d'un peu d'acide niobique, dans le premier cas, et de niobate de soude devenu insoluble, dans le second cas.

Sur quelques combinaisons du vanadium et sur la place que doit occuper ce métal dans la classification des corps simples, par **M. Adalbert SCHAFARIK** (1).

Depuis que M. Wöhler a fait connaître la présence du vanadium dans la pechblende, on a employé à Joachimsthal (Bohême), pour le traitement de ce minerai d'urane, un procédé qui permet d'en séparer l'acide vanadique. C'est sur du tannate de vanadium et sur des vanadates terreux impurs provenant de cette source que l'auteur a opéré. Il a attaqué la masse par fusion avec un mélange de carbonate et d'azotate de soude; il a repris par l'eau bouillante, concentré la solution, et précipité l'acide vanadique par le chlorhydrate d'ammoniaque. L'acide molybdique reste en solution, mais l'acide tungstique se précipite avec l'acide vanadique. On peut arriver, à l'aide de dissolutions et de précipitations successives, à séparer ce dernier acide; mais il est plus simple d'opérer ainsi qu'il suit : On étend une certaine quantité d'acide sulfurique monohydraté de son volume d'eau, et l'on fait digérer l'acide vanadique en poudre fine avec de petites portions de cette solution à une température voisine de l'ébullition, aussi longtemps que la liqueur se colore. Il se forme du sulfate d'acide vanadique rouge brun, et il reste un mélange d'acide tungstique et d'oxyde de tungstène.

Si l'on a employé pour ces opérations des vases métalliques, il suffit d'évaporer et de calciner; sinon il vaut mieux réduire le sulfate d'acide vanadique brun en sulfate bleu d'oxyde de vanadium, au moyen de l'acide oxalique pur, d'évaporer la liqueur jusqu'à ce que des vapeurs acides commencent à se dégager, de refroidir, d'exprimer la bouillie

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* T. CIX, p. 64. [Nouvelle série. T. XXXIII.] Janvier 1859.

cristalline de sulfate d'oxyde de vanadium, de laver à l'alcool et de calciner. Les eaux mères, précipitées par l'ammoniaque, donnent de l'hydrate d'oxyde de vanadium qui fournit de l'acide vanadique par grillage avec de l'acide azotique.

On obtient un acide encore plus pur par la décomposition du chlorure de vanadium par l'eau. Cet acide fond facilement en un liquide brun foncé qui se prend, par refroidissement, en aiguilles rayonnées. La densité de l'acide vanadique réduit en poudre fine a été trouvée de 3,491 à 20°, ce qui porte le volume atomique de la substance à 26,5. Ce chiffre se rapproche de ceux qui représentent les volumes atomiques de l'acide arsénieux, de l'acide antimonieux et de l'oxyde de bismuth BiO^3, et s'éloigne notablement de ceux qui expriment les volumes atomiques de l'acide molybdique et de l'acide tungstique.

Le chlorure de vanadium se prépare en chauffant au rouge dans un tube l'acide en poudre fine, mélangé avec son poids de suie, et en faisant passer sur le mélange d'abord de l'hydrogène, puis de l'acide carbonique, et enfin du chlore. On recueille le chlorure dans un tube en U bien refroidi. Il se présente sous forme d'un liquide rouge foncé. Il doit cette couleur à un peu d'acide vanadique amorphe. Par distillation sur du mercure, on l'obtient pur ; sa couleur est alors jaune foncé ; il est très-mobile et limpide. A l'air, il répand des fumées rouges.

Lorsqu'on y ajoute un peu d'eau, il devient rouge de sang et épais ; avec beaucoup d'eau, il forme une solution limpide jaune clair. Dans le premier cas, en chauffant, il y a réduction, d'après l'auteur, et formation de chorure bleu VCl^2; dans le second cas, l'évaporation laisse de l'acide vanadique en poudre rouge. Le chlorure de vanadium VCl^3 bout à 127°; sa densité est 1,764 à 20°. Le volume atomique déduit de cette densité ne s'éloigne pas beaucoup de celui des chlorures PCl^3, $AsCl^3$ et $SbCl^3$. La densité de vapeur a été trouvée de 6,41 ; calculée pour 4 volumes de vapeur, elle est de 6,06.

On n'a pas obtenu d'oxychlorure en faisant passer du chlore sur de l'oxyde de vanadium au rouge. Il se forme du chlorure de vanadium et de l'acide vanadique :

$$3VO+6Cl=2VCl^3+VO^3$$

Il ne s'est pas non plus produit un oxychlorure par distillation d'un mélange de bivanadate de soude et de sel marin avec de l'acide sulfurique fumant.

Le bromure de vanadium se prépare comme le chlorure, et forme des aiguilles cristallines d'un brun foncé, à reflets metalliques bleuâtres.

En saturant du chlorure de vanadium par l'ammoniaque, et en calcinant la masse dans un courant d'ammoniaque, on n'a pas obtenu du vanadium métallique, comme l'avait annoncé Berzelius, mais une matière brune, à reflets métalliques, et qui, fondue avec la potasse, dégageait abondamment de l'ammoniaque. Cette matière ne peut être qu'un azoture ou un amidure.

En chauffant l'acide vanadique dans un courant d'hydrogène, à la température d'un fourneau à vent, pendant deux heures, on a obtenu une masse grise, formée d'un mélange de vanadium et d'oxyde de vanadium VO, et une petite quantité d'un produit gris clair, assez dur, cristallin, et ressemblant beaucoup au tungstène réduit par l'hydrogène.

Le charbon réduit aussi l'acide vanadique en métal à une haute température, mais presque toujours à l'état de poudre. Au contact du potassium, cet acide donne une poudre noire, lourde, qui ne brûle pas entièrement dans le brome et qui, par conséquent, contient encore de l'oxygène.

Le meilleur procédé pour obtenir le vanadium consiste à faire passer de l'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure de vanadium dans un tube rouge. Le tube se trouve revêtu, après l'opération, d'une croûte cristalline d'un brun métallique et de paillettes cristallines noires ou brunes. Le métal ainsi obtenu chauffé à l'air bleuit, brûle lentement et se transforme en acide vanadique. L'acide azotique l'attaque très-facilement et le transforme en nitrate bleu.

La densité du métal a été trouvée de 3,64 à 20°, ce qui place son volume atomique (18,8) encore très-près de ceux du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth.

L'auteur conclut des faits précédents que le vanadium ne doit pas être placé entre le tungstène et le molybdène. Sa vraie place ne saurait encore être fixée; cependant l'auteur incline à regarder le vanadium comme faisant partie d'une série parallèle à celle de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure. Le vanadium serait le terme correspondant au tellure.

Mais quels seraient les autres termes de la série?

Préparation du noir de platine pur, par **M. C. BRUNNER aîné** (1).

On chauffe dans une capsule plate de l'oxalate de fer sec, obtenu par précipitation du sulfate de fer par l'acide oxalique, jusqu'à ce que cet oxalate soit entièrement transformé en oxyde. On réduit cet oxyde

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 496. 1858. N° 11.

par l'hydrogène au rouge sombre, et, après refroidissement, on le délaye dans l'eau. On introduit, par petites portions, ce fer réduit dans une solution étendue et légèrement acide de chlorure de platine, jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée. Le précipité est ensuite traité à plusieurs reprises par l'acide azotique concentré et bouillant, jusqu'à ce que l'acide ne dissolve plus de fer; enfin, on lave à la potasse faible et à l'eau.

La poudre noire ainsi obtenue, chauffée à 200° environ sur une feuille de platine, rougit subitement, augmente de volume et se transforme en éponge de platine. La même transformation a lieu lorsqu'on la mouille avec quelques gouttes d'alcool.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Composition de l'aérolithe de Montrejeau, par **MM. G. CHANCEL et A. MOITESSIER** (1).

Afin de ne rien doser par différence, on a fait une analyse par l'acide fluorhydrique et une autre par le carbonate de soude pour compléter et contrôler la première.

Voici les résultats obtenus :

Composition de la portion non attaquable par les acides :

Silice	56.613
Alumine	6.653
Magnésie	19.447
Chaux	4.012
Protoxyde de fer	9.212
Oxydes de nickel et de manganèse	1.100
Soude	2.128
Potasse	0.398
	99.563

M. Rammelsberg, en partant de l'idée très-rationnelle que l'existence simultanée de l'alumine et des alcalis indiquait la présence des minéraux feldspathiques, a calculé, à l'aide de ces bases, la proportion de feldspath, et a trouvé que dans tous les cas le reste représentait la composition de l'amphibole-hornblende ou celle du pyroxène-augite, selon qu'on attribuait les alcalis au feldspath-Labrador ou au fedspath-oligoclase.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 479. Mars 1859.

Si l'on combine les données de ces calculs avec celles de l'analyse citée antérieurement, on a pour la composition minéralogique de l'aérolithe de Montrejeau :

Portion magnétique	10.04		
Fer chromé	0.67		
Protosulfure de fer	5.72		
Péridot	45.08		
Labrador	8.34	ou bien oligoclase	10.99
Hornblende	29.17	— augite	26.52
	99.02		99.02

Sur les liquides très-expansibles découverts par M. BREWSTER dans certains minéraux cristallisés, par **M. R. Th. SIMMLER** (1).

L'auteur suppose que l'un de ces liquides est de l'acide carbonique ; son hypothèse s'appuie sur l'identité du coefficient de dilatation indiqué par M. Brewster avec celui qu'a donné M. Thilorier pour l'acide carbonique liquide entre 0° et 30°. De plus, l'acide carbonique liquide nage sur l'eau sans s'y mêler, comme le fluide en question nage sur un liquide qui l'accompagne souvent dans les cavités des cristaux, et qu'on peut supposer être de l'eau.

Plusieurs fois on a eu l'occasion de constater la grande pression à laquelle sont soumis ces liquides dans les cristaux.

Sur le problème de la production artificielle du diamant, par **M. R. Th. SIMMLER** (2).

M. Simmler attribue la formation du diamant à une cristallisation du carbone dissous dans l'acide carbonique liquide.

Remarques sur la constitution des amphiboles et des pyroxènes, à l'occasion des analyses récentes de M. RAMMELSBERG, par **M. Th. SCHEERER** (3).

M. Scheerer combat la théorie de M. Rammelsberg, d'après laquelle les amphiboles pourraient être ramenées à la formule du pyroxène $3RO,2SiO^3$, en regardant l'alumine comme remplaçant une partie de la silice, et le peroxyde de fer comme jouant le rôle de trois équivalents de base à un atome d'oxygène. Indépendamment des considérations théoriques qui rendent peu probable ce double rôle des sesquioxydes,

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 460. 1858. N° 11.
(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 466. 1858. N° 11.
(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 598. 1858. N° 12.

M. Scheerer discute les analyses de M. Rammelsberg, et montre qu'elles s'éloignent considérablement des rapports exigés par sa manière de voir.

Il cherche ensuite à montrer que les faits s'accordent mieux avec sa théorie de l'isomorphisme polymère d'après laquelle $3Al^2O^3$ et $3Fe^2O$, équivalent à $2SiO^3$ et 3HO à RO.

Il est conduit à admettre quatre formules différentes pour les minéraux qui constituent le groupe de l'amphibole et du pyroxène.

	Proportion d'oxygène. RO : SiO^3
1) $3(3RO,2SiO^3)+3RO,SiO^3$ correspond à	1 : 1,75
2) $3RO,2SiO^3$ (Pyroxène).	1 : 2
3) $3RO,2SiO^3+RO\ SiO^3$ (Amphibole) . .	1 : 2,25
4) $3RO,2SiO^3+3(RO,SiO^3)$.	1 : 2,50

Il nous semble qu'il est permis d'hésiter à accepter l'une ou l'autre de ces hypothèses, et qu'il serait nécessaire de présenter, à l'appui d'une théorie quelconque que l'on formulerait à cet égard, un nombre considérable d'analyses exécutées sur des matières exemptes de mélange et d'altération.

Analyse de l'yttrotitanite, par M. C. RAMMELSBERG (1).

L'yttrotitanite de Buö, près Arendal, d'une densité de 3,716 pour les fragments amorphes et de 3,773 pour les cristaux, est fusible au chalumeau en perle noire, et difficilement décomposable par l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique ne renferme pas le fer à l'état de protoxyde, mais de sesquioxyde.

L'analyse a donné pour cette substance :

Silice	29.48	28.50
Acide titanique	26.67	27.04
Peroxyde de fer	6.75	5.90
Alumine	5.45	6.24
Chaux	0.29	17.15
Yttria	8.16	12.08
Prot. de mang.	trace	trace
Magnésie	0.94	trace
Potasse	0.60	—
Perte au feu	0.54	3.59
	98.88	100.50

Le rapport de l'oxygène dans $\dot{R}$, $\dddot{R}$ et $\ddot{R}$. est pour la première analyse 5,13 : 3 : 17,04, et pour la seconde 4,68 : 3 : 16,38.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 296. 1859. N° 2.

Ces rapports ne se rapprocheraient de celui que présente le sphène ($CaO,2SiO^2+CaO,2TiO^2$) qu'en ajoutant l'oxygène des sesquioxydes à celui des acides.

Sur la miascite, par **M. A. GAGES** (1)

La miascite a été regardée par M. Dufrénoy comme une dolomie fibreuse. (*Minéralogie*, 1re édit., tome III, p. 770.) Elle constitue, d'après M. A. Gages, un minéral pyroxénique fibreux, altéré, incrusté de dolomie et de chaux carbonatée. Après traitement par les acides faibles, il reste un squelette asbestiforme, renfermant:

Silice	68,18
Magnésie	28,91
Alumine	2,18
	99,27

Le minéral lui-même a donné à l'analyse:

Chaux carbonatée	57,48
Magnésie carbonatée	40,51
Eau et matières organiques	0,24
Squelette fibreux	1,59
	99,82

Analyses d'apatites de Norwége, par **M. VOELCKER** (1).

M. Voelcker a trouvé dans des apatites de Kragerö (Norwége) des quantités variables de chlorure de calcium, sans traces de fluorure, et un excès de chaux, ce qui ne s'accorde pas avec la formule admise pour l'apatite.

	apatite rouge.				apatite blanche.	
Eau hygroscopique.	0.43	0.43	—		0.19	0.298
Eau de constitution	0.40	0.40	—		0.23	0.198
Acide phosphorique	41.88	41.74	—		41.25	42.28
Chaux	53.45	54.12	—		56.62	53.35
Chlorure de calcium	1.61	1.61	—		6.41	2.16
Magnésie	—	0.20	—	Fe^2O^3	0.29	0.92
Phosphates de fer et d'alumine	1.66	0.45	—	Al^2O^3	0 38	
Parties insolubles	1.24	0.97	—		0.82	0.99
Alcalis	—	0.50	—		0.17	
	99.67	100.22	—		100 36	100.196

Ces analyses prouvent que les échantillons analysés n'étaient pas

(1) *Philosoph. Magazine Journal für praktische Chemie.* T. LXXVI, p. 63. 1859. N° 1.

(2) *Report of the Britisch Assoc.*, Dublin, 1857, p. 59. *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 384. 1858. N° 22.

purs, ou bien avaient subi un commencement de décomposition, mais ne peuvent jeter aucun doute sur une des formules les mieux établies de la minéralogie.

Sur la brochantite de Nassau, par **M. F. SANDBERGER** (1).

Entre Obernhof et Nassau, à l'affleurement de filons de galène, de cuivre pyriteux et de fer carbonaté, on a trouvé, sur des croûtes bleues de plomb sulfaté cuprifère, des cristaux verts, soyeux, de brochantite provenant probablement de la décomposition du cuivre pyriteux en présence de la chaux carbonatée.

L'analyse faite par M. Risse a donné, déduction faite du résidu insoluble et d'une certaine quantité de fer oxydé hydraté :

Cuivre	67.8
Ac. sulfurique (SO^3)	19.0
Eau	13.2

Ce qui répond à la formule :

$$7CuO,2SO^3+6HO$$

Le rapport du cuivre à l'acide sulfurique a été trouvé le même dans deux autres analyses. Quant à la quantité d'eau, la présence, dans le minéral, du fer oxydé hydraté peut inspirer quelques doutes sur l'exactitude des résultats obtenus.

Sur la krantzite, nouvelle résine fossile, par **M. L. BERGEMANN** (2).

On trouve dans le lignite de Lattorff, près Bernburg, des fragments arrondis allant jusqu'à la grosseur du poing, d'une résine nouvelle, jaune clair ou verdâtre, translucide, un peu ductile et élastique, d'une densité de 0,968. Elle est recouverte en général d'une couche jaune opaque, due sans doute à son altération.

Elle fond vers 225° sans altération de couleur ; vers 300° elle distille une huile brune, et plus tard il se forme les produits ordinaires de la distillation des résines, mais ni acide succinique, ni acide formique. Elle brûle sans résidu. L'éther n'en dissout que 6 0/0, et l'alcool 4 0/0. La naphte, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc., n'en dissolvent que des traces. Ces liquides la transforment en une masse transparente, jaune, élastique. Elle est insoluble dans les alcalis ; mais l'acide sulfurique forme avec elle une solution brun rouge précipitable par l'eau.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 614. 1858. N° 12.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 65. 1859. N° 2.

Quand la résine a été soumise à la fusion, elle se comporte autrement vis-à-vis des dissolvants : l'alcool en dissout une partie, et le résidu est entièrement soluble dans l'éther. La solution éthérée laisse, après évaporation, une résine brune et fusible à 150°, dont la composition se rapproche de la formule $C^{40}H^{32}O^{4}$.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Titrage de l'acide phosphorique par l'acétate d'urane, par M. PINCUS (1).

L'acétate d'urane précipite complétement l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane $PhO^{5}+2U^{2}O^{3}$, dans une solution qui ne renferme pas d'autre acide libre que l'acide acétique. Le même sel donne avec le cyanure jaune un précipité brun, ou, quand les liqueurs sont très-étendues, une coloration brun rouge.

Au moyen de ces deux réactions, il est facile de doser l'acide phosphorique dans une liqueur par la méthode des volumes. Pour cela on ajoute à cette liqueur des volumes connus de solution normale d'acétate d'urane, jusqu'à ce qu'une goutte, déposée sur une plaque de porcelaine, soit brunie par le cyanure jaune. Pour cet essai, il est inutile de filtrer, le phosphate d'urane n'étant pas décomposable par le ferrocyanure. Aussi longtemps que la précipitation de l'acide phosphorique n'est pas complète, il n'y a pas de changement de couleur ; on observe tout au plus une légère coloration bleue ou verte, provenant de l'action de l'acide acétique libre sur le ferrocyanure. La réaction dont il s'agit est très-sensible, et permet de déterminer l'acide phosphorique à moins d'un milligramme près.

La chaux, la magnésie, la strontiane et la baryte ne gênent pas dans l'emploi de ce procédé. L'alumine, au contraire, le sesquioxyde et le protoxyde de fer, se précipitant avec l'acide phosphorique, rendent les résultats incertains ; cependant, lorsque l'acide phosphorique est en excès, on peut se débarrasser du fer en ajoutant à la liqueur de l'acide acétique et de l'acétate de soude ; il suffit de filtrer, de sécher et de peser le phosphate de fer, $3PhO^{5},2Fe^{2}O^{3}$, qui se précipite. Le poids de ce précipité donne celui de tout le fer et d'une partie de l'acide phosphorique, dont le reste se détermine par la méthode des volumes.

La liqueur normale d'acétate d'urane peut être titrée au moyen

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 104. 1859. N° 2.

d'une solution elle-même titrée de phosphate d'ammoniaque ou de soude étendue de manière à renfermer un centigramme de PhO^5 par centimètre cube.

L'acétate d'urane se prépare en dissolvant dans l'acide acétique l'oxyde jaune du commerce, exempt de protoxyde. L'acide acétique employé doit être très-pur. La solution est étendue de manière à précipiter par centimètre cube un centigramme d'acide phosphorique.

Le précipité obtenu dans le titrage peut d'ailleurs servir, après addition à la liqueur d'un léger excès d'acétate d'urane, à déterminer l'acide phosphorique comme contrôle, d'après la méthode de M. Knop.

Il est bon d'employer la liqueur renfermant l'acide phosphorique dans un état de concentration peu éloignée de celle de la liqueur normale. Une addition d'ammoniaque et d'acétate de soude rend la précipitation plus complète, et empêche la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

Séparation de la magnésie et de la lithine, par M. F. G. SCHAFFGOTSCH (1).

La méthode proposée par M. Schaffgotsch pour séparer la magnésie de la potasse et de la soude (2) s'applique aussi à la séparation de la magnésie et de la lithine, le carbonate de lithine étant facilement soluble dans le carbonate d'ammoniaque.

Séparation de l'alumine et de la glucine, par M. HOFMEISTER (3).

L'auteur, après avoir essayé les divers procédés indiqués pour séparer l'alumine de la glucine, s'est assuré qu'aucun d'eux ne donne des résultats satisfaisants.

Le procédé proposé par M. Henri Rose et qui consiste à employer le carbonate d'ammoniaque est préférable aux autres, mais il a besoin d'être modifié. En effet, le carbonate d'ammoniaque, ainsi que M. H. Rose l'a indiqué, dissout la glucine, mais, employé en excès, il dissout aussi un peu d'alumine. Voici comment l'auteur opère :

Le mélange des deux terres, précipitées par l'ammoniaque caustique et bien lavées, est traité par une quantité connue de carbonate d'ammoniaque suffisante pour dissoudre toute la glucine. En général, il se sera dissous, en outre, de l'alumine; si celle-ci existe en dissolution en quantité relativement notable, on pourra le reconnaître à ce que la

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 294. 1859. N° 2.
(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 59.
(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 1. 1859. N° 1.

solution se trouble après quelques heures. On traite la liqueur par l'acide chlorhydrique, en chauffant pour chasser l'acide carbonique, et l'on précipite la glucine, avec ce qui reste mélangé d'alumine, par l'ammoniaque. On reprend par une quantité de carbonate d'ammoniaque un peu moindre que celle employée précédemment. Si tout se dissout, la séparation est complète. S'il reste un résidu, celui-ci renferme de l'alumine et il peut renfermer un peu de glucine, que le carbonate n'a pas pu dissoudre ; dans ce cas la solution est pure et ne renferme que de la glucine, et le résidu est traité de nouveau comme le mélange primitif.

Il peut se faire, au contraire, que le résidu ne soit composé que d'alumine, et alors il faut précipiter la solution et lui faire subir un nouveau traitement par le carbonate d'ammoniaque.

Au bout de trois opérations, on aura, en général, achevé la séparation des deux terres.

Pour séparer la glucine de sa dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, on traite par l'acide chlorhydrique, on précipite au moyen de l'ammoniaque, et on calcine le précipité.

L'auteur a analysé par ce procédé deux émeraudes, l'une de Rosenbach en Silésie, et l'autre du Heubachthal (Haut-Pinzgau).

La première (I), d'une densité de 2,65, est opaque, grisâtre, veinée de brun par de l'oxyde de fer.

La seconde (II) se présente en petits cristaux translucides, d'un vert foncé, d'une densité de 2,63. Ils renferment des paillettes de mica qui ont été enlevées avec soin de la partie analysée.

Portés à une température très-élevée, ils n'ont pas perdu leur couleur verte, et ne doivent donc pas cette couleur à une matière organique, comme M. Léwy l'a annoncé. (*Comptes rendus*, t. XLV, p. 881.)

	I	Oxygène	II	Oxygène
Silice	65.51	34.9	66.22	35.3
Alumine	20.71	9.6	16.36	7.8
Glucine	11.46	7.3	12.79	8.1
Peroxyde de fer	1.33	0.4	1.63	0.48
Chaux	0.23	0.6	0.78	0.22
Magnésie	0.12	0.4	0.83	0.33

Ces nombres se rapprochent de ceux qui correspondent à la formule $Al^2O^3,2SiO^3 + Gl^2O^3,2SiO^3$,

On remarque entre l'oxygène de la silice, de l'alumine et de la glucine, le rapport 4 : 1 : 1, qui est sensiblement celui que M. Léwy a adopté à la suite de ses analyses.

CHIMIE ORGANIQUE

Produits de l'action du brome et du chlore sur l'esprit de bois, par M. S. CLOËZ (2).

Le brome, versé dans l'alcool méthylique pur, donne lieu à une réaction énergique accompagnée d'une élévation considérable de température. L'esprit de bois doit être placé dans une cornue tubulée au fond de laquelle on fait arriver peu à peu le brome ; pour 1 partie d'esprit de bois il faut employer 10 à 12 parties de brome. Il se dégage de l'acide bromhydrique, du bromure de méthyle et une vapeur très-irritante. Il reste dans la cornue un liquide séparé en deux couches : l'une, acide, légère, est une dissolution aqueuse saturée d'acide bromhydrique ; l'autre, plus dense, constitue le produit principal de la réaction ; c'est un liquide huileux, de couleur ambrée, qui ne tarde pas à se prendre en cristaux incolores quand on l'expose à l'air après plusieurs lavages à l'eau distillée.

Ces cristaux, comprimés dans du papier à filtrer, sont traités à chaud par de l'alcool à 95° qui les dissout ; le produit cristallise par le refroidissement de la liqueur. On obtient facilement des cristaux isolés de 10 à 12 centimètres de longueur sur 3 à 4 millimètres de côté ; ce sont des prismes droits, à base rhomboïdale, terminés par des pyramides à quatre faces.

La composition centésimale de ce corps est celle du bromal ; mais comme ses propriétés physiques sont tout à fait différentes de celles de ce dernier corps, on doit le nommer différemment, et il pourrait prendre le nom de *parabromalide*.

L'équation suivante fait comprendre son mode de dérivation de l'esprit de bois :

$$2(C^2H^4O^2)+8Br=C^4HBr^3O^2+2HO+5HBr.$$

Sa densité est 3,107, il fond à 67°, et s'altère par la distillation, en dégageant du brome et de l'acide bromhydrique, et en laissant dans la cornue un dépôt de charbon.

Il est insoluble dans l'eau ; son meilleur dissolvant est l'alcool concentré. La solution de potasse le change en formiate et en bromoforme de la même manière que le bromal son isomère.

L'action du chlore sur l'esprit de bois bien pur et surtout complétement privé d'eau est identique à celle du brome, et on obtient, comme

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 642 Mars 1859.

produit principal, un isomère du chloral, la *parachloralid* $C^4HCl^3O^2$; il se sépare de l'eau et il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique mélangé de chlorure de méthyle.

La réaction est assez énergique pour occasionner quelquefois des explosions; il est nécessaire d'opérer à la lumière diffuse en refroidissant d'abord complétement l'appareil; vers la fin de l'expérience, au contraire, on chauffe la cornue de façon à distiller le produit dans un courant de chlore.

Le liquide huileux est mélangé avec son volume d'acide sulfurique concentré et distillé sur du massicot dans un courant d'acide carbonique desséché.

La parachloralide est un liquide semblable au chloral; sa densité est de 1,57 à 14°; elle bout à 182° et distille presque sans résidu. Elle possède une odeur suffocante; son insolubilité dans l'eau la distingue parfaitement du chloral dont elle diffère, d'ailleurs, par son point d'ébullition presque double. Elle se comporte avec les alcalis comme la parabromalide.

Les formules $C^4HB^3O^2$ et $C^4HCl^3O^2$ ne représentent probablement que 2 volumes de vapeur. La détermination de la densité de vapeur de la parachloralide faite à la température de 265° a donné des résultats peu satisfaisants, car le liquide du ballon s'est altéré en se colorant et en reproduisant un peu de gaz chlorhydrique.

L'auteur admet qu'il doit exister entre le chloral et la parachloralide, entre le bromal et la parabromalide, la même relation qu'entre l'aldéhyde ordinaire et ses modifications isomériques, la paraldéhyde, la métaldéhyde et l'élaldéhyde.

De l'action du chlore sur l'éther, par **M. LIEBEN** (1).

On fait passer un courant de chlore sec dans de l'éther anhydre bien refroidi, jusqu'à ce que ce gaz ait épuisé son action à la température de 20 à 30 degrés, et l'on distille le liquide obtenu. On recueille un produit bouillant entre 140 et 147 degrés et qui donne à l'analyse des nombres conduisant à la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4Cl \\ C^4H^4Cl \end{matrix}\right\} O^2$$

On doit appeler ce corps éther monochloré, si l'on prend C^4H^5O pour la formule de l'éther. Il éprouve une décomposition partielle par la chaleur, circonstance qui a empêché de déterminer sa densité de va-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 647. Mars 1859.

peur. Il constitue un liquide incolore et limpide, d'une odeur âcre, brûlant avec une flamme éclairante bordée de vert. Il est neutre au papier de tournesol, mais la tache faite sur du papier bleu rougit très-rapidement à l'air. Sa densité à 23 degrés est de 1,174. Il est isomérique avec le chloréthéral de D'Arcet et avec l'oxychlorure d'éthylidène découvert par M. Lieben; mais il diffère de ce dernier par sa densité, et surtout par son point d'ébullition plus élevé.

L'éther monochloré paraît être le seul corps qui prend naissance par l'action du chlore sur l'éther dans ces conditions, si ce n'est qu'il se forme en même temps de très-petites quantités de l'éther chloruré $C^4Cl^2H^5O$ de M. Malaguti.

L'action de l'eau et celle de la potasse sur l'éther monochloré ne sont pas identiques. La première donne naissance à un corps réduisant l'oxyde d'argent et probablement isomérique avec l'aldéhyde. Sous l'influence de la potasse, l'éther monochloré se dédouble en alcool et en acide acétique, d'après une réaction analogue à celle qui a eu lieu pour l'hydrure de benzoyle. On sait que ce dernier corps, lorsqu'il est traité par une solution alcoolique de potasse, se dédouble en alcool toluénique et en acide benzoïque. La réaction dont il s'agit est exprimée par l'équation suivante :

$$C^8H^4Cl^2O^2+2HO=C^8H^8O^4+2HCl\,;$$

$$C^8H^8O^4+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2=\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}C^4H^5O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2.$$

Action de l'iodure d'éthyle sur les acétates, formiates et oxalates, par **M. SCHLAGDENHAUFFEN** (1).

Les acétates de potasse, de baryte, de plomb, de mercure et d'argent, sont décomposés par l'iodure d'éthyle lorsqu'on chauffe le mélange à 200° dans un tube scellé à la lampe.

Les formiates des métaux précédents et l'iodure d'éthyle réagissent plus difficilement; la double décomposition est facilitée par la présence d'une certaine quantité d'alcool.

Les oxalates, soumis aux mêmes conditions, fournissent encore des iodures; mais le second produit de la réaction, l'éther oxalique, ne peut se former à cause de la température élevée qui détruit l'acide oxalique et le transforme en oxyde de carbone et en acide carbonique.

(1) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 576. Mars 1859.

Note sur l'action de l'éther nitrique sur l'iodure de potassium, par M. JUNCADELLA (1).

Quand on chauffe à 100°, dans un tube scellé à la lampe, des équivalents égaux d'iodure de potassium et d'éther nitrique mêlés à leur volume d'alcool, ils réagissent l'un sur l'autre et il en résulte, entre autres produits, de l'iode, un peu d'éther ordinaire et de l'iodure d'éthyle.

Sur la préparation de l'aldéhyde, par M. G. STAEDELER (2).

Pour éviter la perte considérable qu'on éprouve ordinairement dans la préparation de l'aldéhyde, par suite des distillations successives, M. Staedeler conseille d'employer un appareil où toute l'opération peut se faire en une fois.

Une cornue tubulée, son récipient surmonté d'un réfrigérant en serpentin, lequel est lui-même en communication avec deux éprouvettes longues disposées l'une à la suite de l'autre, suffisent pour cela. On emploie pour l'opération 100 parties d'alcool, 150 de bichromate de potasse en morceaux de la grosseur d'un pois, et 200 parties d'acide sulfurique qu'on étend avec le triple de son volume d'eau.

On commence par mélanger l'acide sulfurique et l'eau, et après refroidissement, on ajoute l'alcool. On introduit le bichromate dans la cornue, qu'on entoure d'un mélange de sel marin et de glace; on y verse peu à peu le liquide refroidi, lui aussi, au moyen d'un mélange réfrigérant, en évitant que la masse ne s'échauffe jusqu'à l'ébullition. La cornue ne doit être remplie qu'au tiers. Tout le liquide y étant introduit, on enlève lentement le mélange réfrigérant: l'ébullition se produit; quand elle cesse, on l'entretient en mettant quelques charbons sous la cornue, aussi longtemps qu'on sent une odeur d'aldéhyde lorsqu'on soulève le tube qui plonge dans la cornue.

Dès qu'il se condense du liquide dans le récipient, on chauffe celui-ci légèrement avec une lampe à alcool, de manière à le faire distiller; l'eau qui entoure le serpentin doit être maintenue à 50 ou 60°. Les deux éprouvettes sont entourées d'un mélange réfrigérant; la seconde renferme une certaine quantité d'éther anhydre.

L'alcool, l'acétal, l'eau et la plus grande partie de l'éther acétique restent dans le récipient. L'aldéhyde se condense dans la première

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 345. Février 1859.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 54. 1859. N° 1.

éprouvette, et dans l'éther de la seconde. Il ne reste plus qu'à mélanger le contenu des deux éprouvettes et à le saturer par l'ammoniaque sèche.

En opérant ainsi, on obtient environ 40 p. d'aldéhydate d'ammoniaque pour 100 p. d'alcool employé.

Avec deux cornues qu'on adapte alternativement au même récipient, il est fac e de préparer en un jour assez d'aldéhyde pour recueillir le lendemain natin 500 grammes d'aldéhydate d'ammoniaque.

Note su deux nouveaux acides volatils retirés des baies du sorbier, par **M. A. W. HOFMANN** (1).

M. Merck, de Darmstadt, ayant eu l'idée de distiller les eaux mères d'une préparation de bimalate de chaux faite sur une grande échelle, obtint une huile aromatique, transparente, incolore, possédant à 15° une densité de 1,068 et bouillant à 221°. Cette huile est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout aisément dans les bases, rougit le tournesol, mais ne décompose pas les carbonates.

La solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un précipité gélatineux qui noircit à l'air.

L'analyse de l'huile et de la combinaison d'argent conduit aux formules :

$$C^{12}H^{8}O^{4}$$

sel d'argent $C^{12}(H^{7}Ag)O^{4}$

L'huile e sorbier bouillie avec de l'acide chlorhydrique concentré, ou mise e contact pendant quelques heures à 100° avec de la potasse solide, sul t une transformation remarquable qui donne naissance à un nouvel acide isomère du premier et cristallisable; l'auteur propose le nom d'acide *sorbique* pour l'acide cristallisé, et celui d'acide *parasorbique* pour l'acide huileux.

L'acide sorbique est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante; il se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther. On peut l'obtenir en cristaux de 5 à 6 centimètres de longueur. Il fond à 134°5 ; à une température plus élevée il se volatilise. Il décompose les carbonates.

Le sorbate d'argent est un précipité blanc insoluble dans l'eau; les sorbates de baryte et de chaux sont bien cristallisés.

La formule générale des sorbates est $C^{12}(H^{7}M)O^{4}$.

Éther sorbique. Il possède l'odeur de l'éther benzoïque; son point d'é-

(1) *Comp rendu* T. LVIII, p. 297. Février 1859.

bullition est situé à 195°,3; sa composition est représentée par la formule $C^{12}H^7(C^4H^5)O^4$.

Chlorure de sorbyle. L'acide sorbique traité par le perchlorure de phosphore donne un chlorure décomposable par l'eau, et qui, au contact de l'ammoniaque et de l'aniline ,donne la sorbamide et la phénylsorbamide, substances régulièrement cristallisées.

Cet acide paraît constituer le premier terme d'une série nouvelle d'acides volatils, à 4 équivalents d'oxygène et occupant une position intermédiaire entre les acides gras et les acides aromatiques.

Si l'on compare en effet l'acide sorbique à l'acide gras et à l'acide aromatique qui contiennent comme lui 12 équivalents de carbone, on trouve que le premier renferme un nombre d'équivalents d'hydrogène intermédiaire entre ceux de ces acides.

$C^{12}H^{12}O^4$	$C^{12}H^8O^4$	$C^{12}H^6O^4$
acide caproïque	acide sorbique	homologue inférieur de l'acide benzoïque

Cette remarque s'applique aussi au carbone, quand on compare les trois acides suivants qui renferment le même nombre d'équivalents d'hydrogène.

$C^8H^8O^4$	$C^{12}H^8O^4$	$C^{16}H^4O^4$
acide butyrique	acide sorbique	acide toluique

Action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde, par M. Th. HARNITZ-HARNITZKI (1).

Lorsqu'on traite l'aldéhyde en vapeur par de l'oxychlorure de carbone, la réaction se manifeste par un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Les produits gazeux étant dirigés dans un récipient fortement refroidi, il s'y dépose un corps liquide qui ne tarde pas à cristalliser en lames allongées fusibles vers 0°. Le liquide bout à 45°.

Son analyse et sa densité de vapeur conduisent à la formule C^2H^3Cl(2). L'action du gaz chloroxycarbonique sur l'aldéhyde peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^2H^4O+COCl=C^2H^3Cl+HCl+CO^2$$

On le voit, la nouvelle combinaison que l'auteur propose de nommer *chloracétène* est un isomère de l'éthylène chloré, dont elle présente la composition et la densité de vapeur; elle en diffère non-seulement par ses caractères physiques, mais aussi par ses propriétés chimiques.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 649. Mars 1859.
(2) C=12. H=1. O=16.

L'eau la décompose en aldéhyde et en acide chlorhydrique :

$$C^2H^3Cl + H^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2 + HCl$$

Elle réagit à la température de 100° sur le benzoate de baryte dans tube scellé à la lampe; si l'on sépare par l'éther le benzoate non al- et le chlorure de barium formé, et si l'on évapore la liqueur obtenue, btient de larges cristaux d'acide cinnamique ; traités par le per- de plomb, ces cristaux développent une odeur d'amandes amères, r on caractéristique de l'acide cinnamique.

rmation de cet acide s'explique du reste très-facilement par l'équ suivante :

$$C^2H^3Cl + C^7H^5BaO^2 = BaCl + C^9H^8O^2.$$

réaction est analogue à celle qui a permis à M. Bertagnini d'obten même acide en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'hydrure de oyle.

lte de ce travail intéressant que l'aldéhyde, qui dans plusieurs circ ances se comporte comme un dérivé du type hydrogène, se ratt au type eau par quelques-unes de ses réactions.

Sur deux dérivés nouveaux de l'acide saccharique, par M. W. HEINTZ (1).

répare la combinaison d'éther saccharique et de chlorure de ca m et on la décompose par le sulfate de soude, comme on l'a indi dans une précédente communication (2). Après avoir évaporé s e récipient de la machine pneumatique, on reprend l'éther sac- ique par une petite quantité d'alcool absolu, on ajoute à la solu- alcoolique huit fois son volume d'éther et l'on fait passer dans la eur de l'ammoniaque sèche. Il se dépose un corps visqueux, jau- re, qui se dessèche à l'air. L'eau froide enlève la substance qui co- e le produit en jaune, et laisse une poudre blanche qui est la saccha- mide.

L'éther qui a laissé déposer la saccharamide en fournit une nouvelle quantité, sous forme de petits cristaux aciculaires, lorsqu'on y fait passer de l'ammoniaque.

L'eau bouillante dissout la saccharamide en la décomposant en saccharate d'ammoniaque, qui se transforme lui-même par l'évaporation en saccharate acide. L'eau tiède la dissout sans altération et la laisse

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 93. 1859. N° 1.
(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 268.

cristalliser par refroidissement en petites tablettes hexagonales, allongées, dont deux angles opposés, mesurés au microscope, ont donné 117° 15', et les quatre autres angles 121° 30'.

L'éther bouillant ne dissout pas ces cristaux; l'alcool absolu bouillant en dissout une petite quantité. L'amide saccharique brûle sans résidu en répandant l'odeur des substances azotées. Elle bleuit un peu le papier de tournesol rouge. Les acides étendus la transforment en acide saccharique avec formation d'un sel ammoniacal. Sa composition est représentée par la formule:

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\C^6H^4O^6\end{matrix}\right., \text{ ou plutôt } Az^2\left\{\begin{matrix}H^4\\C^{12}H^8O^{12}\end{matrix}\right.,$$

en regardant le radical saccharyle $C^{12}H^8O^{12}$ comme bibasique.

L'azote de cette combinaison ne peut pas être déterminé par la chaux sodée; mais on peut se doser facilement en décomposant l'amide par l'acide chlorhydrique et en précipitant le chlorhydrate formé par le chlorure de platine.

En traitant une solution chaude de quatre équivalents de chlorure de plomb par un équivalent de saccharate d'ammoniaque ou de chaux dissous dans l'eau et neutralisé par l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc qu'on filtre et qu'on lave. On le dissout ensuite à l'ébullition dans une solution saturée à froid de chlorure de plomb. Par refroidissement il se dépose des paillettes rhomboïdales de 62° 10', qui sont formées d'une combinaison de chlorure de plomb et de saccharate de plomb représentée par la formule :

$$C^{12}H^8Pb^2O^{16}+2PbCl.$$

Ce composé est insoluble dans l'eau froide et très-peu soluble dans l'eau chaude.

Nouveaux faits concernant la fermentation alcoolique. Lettre de M. PASTEUR à M. DUMAS (1).

« Tout le monde sait qu'il faut très-peu de levûre de bière pour faire fermenter un poids de sucre relativement considérable. Augmente-t-on la dose de la levûre, rien n'est changé, si ce n'est la rapidité de la transformation du sucre. J'ai reconnu que l'on pouvait accroître beaucoup la quantité de levûre strictement nécessaire, sans troubler les rapports qui existent entre les poids d'alcool, d'acide carbonique, de glycérine et d'acide succinique.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 640. Mars 1859.

« Mais si l'on va bien au delà de ces doses que je ne puis indiquer ici que d'une manière générale; par exemple, si l'on emploie 50, 100, 200 fois..... la proportion minimum de levûre, on observe des résultats remarquables. Le sucre disparaît d'abord avec une rapidité surprenante, ce qu'il était facile de prévoir; puis, lorsqu'il est entièrement détruit, la fermentation ne s'arrête pas, le dégagement d'acide carbonique continue avec une grande activité et, en même temps avec formation de l'alcool. L'intensité de cette fermentation secondaire augmente avec l'excès de la levûre employée, et par elle il est facile de porter le volume d'acide carbonique à deux et trois fois le volume total de gaz que peut fournir le poids de sucre mis en expérience.

« J'ai dû renoncer provisoirement, pour les expériences de mesures principalement, à opérer sur de grandes quantités de sucre. La violence de la fermentation est telle, qu'il faudrait, pour contenir la mousse, des vases d'une dimension exagérée. Je me suis servi de ballons renversés, pleins de mercure, dans lesquels j'introduisais successivement le sucre, la levûre et l'eau. Voici deux expériences extrêmes :

« I. — 1gr,442 de sucre candi sont mis à fermenter avec 2 gr. de levûre (poids de la matière sèche). Cinq jours après, le volume total du gaz ramené à 0° et à 76 centimètres de pression est égal à 387cc,5. L'excès est donc de 12 centimètres cubes, auxquels il faut ajouter le volume d'acide carbonique correspondant à la glycérine et à l'acide succinique..... L'excès réel est de 30 centimètres cubes environ.

« II. — 0gr,424 de sucre candi sont mis à fermenter avec 10 gr. de levûre (poids de la matière sèche). Le surlendemain, le volume total du gaz acide carbonique (lequel est complétement absorbable par les alcalis) s'élève à 300 centimètres cubes, près de trois fois supérieur au volume théorique qui n'est que de 110 centimètres cubes pour 0gr,424 de sucre. J'ai, en outre, recueilli par distillation plus de 0gr,6 d'alcool.

« L'interprétation de ces résultats ne me paraît guère douteuse. La levûre, formée à peu près exclusivement de globules arrivés à leur développement normal, adultes, si je puis m'exprimer ainsi, est mise en présence du sucre : sa vie recommence, elle donne des bourgeons; s'il y a assez de sucre dans la liqueur, les bourgeons se développent, assimilent du sucre et la matière albuminoïde soluble des globules mères. Ils arrivent ainsi peu à peu au volume que nous leur connaissons.

« Voilà ce qui se passe dans les fermentations lentes ordinaires. Y a-t-il, au contraire, un poids de sucre de beaucoup insuffisant pour amener les premiers bourgeonnements à l'état de globules complets, on se trouve alors dans le cas des expériences que je viens de rappor-

ter, et l'on a affaire à une levûre dont les globules sont en quelque sorte des globules mères ayant tous de très-jeunes petits. La nourriture extérieure venant à manquer, les jeunes bourgeons vivent alors aux dépens des globules mères.

« J'ai peine à me représenter autrement ces curieux phénomènes, et rien ne saurait mieux établir, ce me semble, non-seulement que la levûre est organisée, mais que le dédoublement du sucre est intimement lié à la vie des globules, ou, pour préciser ma pensée, la fonction physiologique des globules de levûre, véritables cellules vivantes, est de donner de l'acide carbonique, de l'alcool, de la glycérine et de l'acide succinique au fur et à mesure qu'ils se reproduisent eux-mêmes et que s'accomplissent les diverses phases de leur existence.

« Puisque la fermentation alcoolique dans les expériences précédentes continue, très-active, alors même qu'il n'y a plus la moindre quantité du sucre employé, quelle est donc, dans la levûre, la matière glycogène qui se transforme progressivement en sucre aussitôt dédoublé qu'il est produit? Tout le monde répondra, en s'appuyant sur les conclusions acquises autrefois à la science par les belles recherches de M. Payen, que la matière glycogène est très-probablement la cellulose des globules. L'expérience a vérifié ces prévisions au delà de mes espérances. J'ai reconnu, en effet, qu'il suffisait de faire bouillir pendant quelques heures seulement la levûre de bière ordinaire avec de l'acide sulfurique très-étendu d'eau, suivant les indications de M. Pelouze, pour transformer en sucre immédiatement fermentescible plus de 20 p. 0/0 du poids de la levûre prise à l'état sec. »

Sur un produit de décomposition de l'aldéhydate d'ammoniaque, par **MM. W. HEINTZ et J. WISLICENUS** (1).

On sait que les cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque se colorent en se décomposant sous l'influence de l'humidité et de la lumière et surtout de la chaleur. Lorsque la décomposition est complète, il reste une masse brun jaune, visqueuse, d'une saveur très-amère et d'une odeur qui rappelle les matières animales brûlées. Sèche, elle prend l'aspect d'une résine; elle se dissout un peu dans l'eau, facilement dans l'alcool et n'est presque pas soluble dans l'éther. Cette matière constitue un nouveau composé basique. Les acides minéraux la dissolvent en la colorant encore davantage, et l'alcool ajouté aux dissolutions en précipite des flocons solubles dans l'eau, qui ne sont autre chose que les sels

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 577. 1858, N° 12.

que cette base forme avec les acides. Les alcalis séparent facilement la base de ses combinaisons.

Ce composé a été étudié en même temps par M. de Babo et par les auteurs. MM. Heintz et Wislicenus ont employé pour sa préparation un procédé différent de celui qui a été indiqué par M. de Babo, et qui consistait à chauffer l'aldéhydate dans des tubes scellés à 120°. Ils sont arrivés à obtenir un produit sensiblement pur, et dont les analyses s'accordent mieux que celles faites jusqu'ici avec la formule proposée par M. de Babo. Voici comment ils opèrent :

L'aldéhydate est introduit dans une grande cornue dont le col est terminé par un tube condensateur maintenu à une basse température, pendant que la cornue est chauffée au bain-marie. Il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque; la portion d'aldéhydate qui se volatilise retombe dans la cornue en se dissolvant dans l'eau condensée. L'opération est interrompue dès qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque et qu'il ne se dépose plus de cristaux d'aldéhydate sur les parois froides du vase. Le résidu forme un sirop brun, qui se prend en masse visqueuse par le refroidissement. On le dissout dans l'alcool et on l'évapore au bain-marie à plusieurs reprises jusqu'à entière disparition de l'odeur désagréable que le produit possédait au premier moment. Cette odeur provient, d'après M. de Babo, d'une huile volatile qu'on trouve condensée en gouttelettes dans le produit aqueux de la distillation.

La masse résineuse et douée d'un éclat vitreux, qu'on obtient ainsi, peut être purifiée de la manière suivante :

On la dissout dans l'alcool, et on la précipite par de l'acide sulfurique étendu de beaucoup d'alcool, en répétant plusieurs fois la dissolution et la précipitation. On dissout ensuite le sulfate dans l'eau, on traite la dissolution aqueuse par la potasse ; la base se sépare sous forme d'un précipité brun, presque grenu, qu'on filtre et qu'on exprime après lavage à l'eau. On redissout dans l'alcool, on traite par l'acide carbonique, et après évaporation à siccité, on reprend par l'alcool absolu, qui dissout seulement la nouvelle base.

Les analyses de la substance ainsi séparée s'accordent avec la formule $C^{16}H^{13}AzO^2$.

$$\text{ou} \qquad Az\begin{Bmatrix} C^4H^3 \\ C^4H^3 \\ C^4H^3 \\ C^4H^3 \end{Bmatrix} O + HO.$$

L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$4\,(C^4H^4O^2 + AzH^3) = 3\,AzH^3 + 6\,HO + AzC^{16}H^{13}O^2.$$

On peut appeler *élallyle* le radical C^4H^3, homologue de l'allyle C^6H^5, et qui remplace l'hydrogène dans ce composé : la base elle-même peut être désignée sous le nom d'*hydrate d'oxyde de tétrelallylammonium.*

On obtient le chlorure de cet ammonium en saturant par une dissolution d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu la base dissoute dans l'alcool absolu. La combinaison se précipite sous forme de flocons bruns qui, purifiés et desséchés, constituent une masse brun noir, résineuse, déliquescente. Elle est neutre aux papiers réactifs, et dégage de l'acide chlorhydrique par l'action de l'acide sulfurique.

Sa composition est exprimée par la formule :

$$Az\,(C^4H^3)^4Cl+HO.$$

En traitant une solution de ce chlorure par du chlorure de platine, on obtient un précipité floconneux, brun jaune, insoluble dans l'eau, et qui, desséché à 150°, a donné la quantité de platine exigée par la formule :

$$Az\,(C^4H^3)^4Cl+PtCl^2.$$

A 110 ou 120°, il retient encore un équivalent d'eau.

Les auteurs ont encore préparé le sulfate et l'oxalate de tétrelallylammonium.

Sur un nouveau réactif des alcaloïdes, par **M. F. SCHULZE** (1).

Lorsqu'on verse goutte à goutte du perchlorure d'antimoine dans une solution d'acide phosphorique, on obtient une liqueur qui produit avec les sels ammoniacaux et avec la plupart des alcaloïdes des précipités analogues à ceux que forme l'acide phospho-molybdique de M. Sonnenschein.

La plupart de ces précipités sont blancs ; quelques-uns cependant possèdent une couleur caractéristique.

Le chlorhydrate de *brucine*, par exemple, dissous dans 1,000 parties d'eau, donne avec le nouveau réactif un précipité rose, soluble à chaud, mais qui se précipite de nouveau par le refroidissement en laissant la liqueur colorée en rouge carmin. Lorsque la liqueur ne renferme qu'un 10000e de brucine, elle se trouble encore et prend une couleur rose.

Voici les résultats qu'on obtient avec quelques autres alcaloïdes :

Strychnine. — Solution du nitrate au 1000e, abondant précipité jaunâtre et caillebotté. Au 5000e, flocons blancs; au 25000e, léger trouble.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 177. [Nouv. série, T. XXXIII.] Février 1859.

Quinine. — Au 1000°, précipité floconneux, plus clair que celui de la strychnine; au 5000°, la liqueur devient opaline.

Cinchonine. — Au 1000°, flocons bleuâtres; au 5000°, léger trouble.

Vératrine. — Au 1000°, flocons blanc sale; au 5000°, trouble opalin.

Narcotine. — Au 1000°, abondant précipité jaunâtre, floconneux; au 5000°, trouble; au 25000°, trouble encore sensible.

Morphine. — Au 1000°, ne donne plus de réaction.

Codéine. — Au 1000°, trouble d'un blanc sale.

Nicotine. — Au 250°, léger trouble.

Conicine. — Au 250°, légère opalisation.

Pipérine. — Coloration jaune, même dans les liqueurs assez étendues.

Atropine. — Au 1000°, précipité blanc caillebotté, soluble à chaud, mais qui se sépare de nouveau complétement à froid; au 5000°, léger trouble, qu'une longue ébullition rend plus sensible.

Digitaline. — Au 1000° léger trouble, qui disparaît d'abord par l'ébullition, pour se transformer ensuite en un abondant précipité.

Aconitine. — Au 1000°, précipité blanc abondant; au 5000°, trouble; au 25000°, légère opalisation.

Caféine. — Au 1000°, pas de réaction.

Théobromine. — Au 1000°, léger trouble.

Produits de distillation d'une tourbe légère du canton de Zürich, par M. H. VOHL (1).

Cette tourbe a fourni, par distillation dans une cornue de fonte, des huiles légères (densité 0,820), des huiles lourdes (densité 0,885), de la paraffine, de la créosote; de l'ammoniaque, de l'éthylamine, de la picoline, de la lutidine, de l'aniline; les acides acétique, butyrique, valérianique et phénique; de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide cyanhydrique, de l'hydrogène bicarboné, de l'hydrogène protocarboné, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

CHIMIE ANIMALE

Sur l'emploi des solutions de matière colorante pour les recherches de physiologie microscopique, par M. O. MASHKE (2).

Ce travail offre un intérêt plus direct au point de vue de l'histologie

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 192. [Nouv. série, T. XXXIII.] Février 1859.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 37. 1859. N° 1.

qu'à celui de la chimie. Cependant les faits qu'il renferme peuvent trouver leur application dans les recherches de chimie physiologique, en fournissant un moyen de distinguer au microscope certains principes immédiats, par la fixation d'une matière colorante carmine, etc. Ainsi les corps de la famille de la protéine jouissent de propriétés absorbantes énergiques; la cellulose, au contraire, et les corps qui s'y rattachent se colorent très-faiblement.

L'auteur regarde ces différences comme dues à l'affinité chimique, quoique l'état de division des corps absorbants intervienne aussi pour sa part.

Sur le pouvoir rotatoire des substances contenues dans la bile, par **M. E. F. ANTHON** (1).

L'auteur a reconnu que toutes les matières contenues dans la bile sont douées du pouvoir rotatoire. Il donne les nombres suivants, comme exprimant les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces substances :

	Rayon rouge	Rayon jaune
Cholestérine	27°,5	34°,0
Acide choloïdique	+ 31°,3	+ 38°,8
Acide cholalique	+ 24°,6	+ 27°,7
Acide taurocholique	+ 27°,9	+ 25°,3
Acide glycocholique	+ 27°,2	+ 29°,3
Acide hyoglycocholique	?	+ 2°,0
Acide hyocholoïdique	?	+ 23°,6

Sur la bile des émydes, par **M. Ch. WETHERILL** (2).

D'après M. Strecker, la bile des poissons marins renferme comme alcali principalement de la potasse, tandis que la bile de bœuf est surtout riche en soude.

M. Wetherill, ayant voulu vérifier si ce fait était général, a examiné la bile de deux émydes, *Emys geographica* (tortue d'eau douce de Susquehannah) et *Emys insculpta* (tortue d'eau salée). La première lui a donné plus de potasse de soude, mais pourtant des quantités notables de ce dernier alcali. La seconde renfermait les deux bases en proportions à peu près égales.

(1) *Archiv für pathologische Anatomie*, T. XV, p. 126. *Chemisches Centralblat.* Nouv. série, T. IV, p. 65.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 61. 1859. N° 1.

CHIMIE MINÉRALE

Sur la préparation de l'acide hypochlorique, par **MM. C. CALVERT et E. DAVIES** (1).

Un procédé commode pour préparer l'acide hypochlorique consiste, d'après les auteurs, à chauffer au bain-marie à 70° un mélange intime de chlorate de potasse avec un excès d'acide oxalique cristallisé. Il se manifeste un dégagement régulier d'acide hypochlorique accompagné d'acide carbonique. On dirige les gaz dans l'eau, et l'on obtient ainsi une solution d'acide hypochlorique ClO^4.

Sur le sulfate de baryte, par **M. J. PELOUZE** (2).

Cette communication de M. Pelouze ayant trait à la chimie industrielle, nous devons nous borner à mentionner le fait qui en fait l'objet. Lorsqu'on traite le carbonate de baryte naturel en morceaux par de l'acide sulfurique faible et additionné de 3 à 4 centièmes d'acide chlorhydrique, et qu'on maintient la liqueur à l'ébullition, le carbonate est attaqué et se convertit peu à peu en sulfate très-divisé. Dans les mêmes conditions le marbre est attaqué avec une très-grande lenteur.

Faits pour servir à l'histoire de la glucine, par **M. G. SCHEFFER** (3).

L'auteur indique le procédé suivant pour attaquer l'émeraude à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium. Dans une capsule en plomb, ou même dans une capsule en porcelaine, on mélange 7 p. d'émeraude, 13 p. de fluorure de calcium et 18 p. d'acide sulfurique concentré, et l'on fait digérer ce mélange à une température comprise entre 100 et 200°. Il se dégage du gaz fluosilicique en abondance. Pour volatiliser l'excès d'acide sulfurique et de gaz fluosilicique, on introduit la masse dans un creuset et on la chauffe à une température voisine du rouge. Après le refroidissement, on la dissout dans l'eau additionnée d'acide sulfurique. Pour séparer de cette solution la plus grande partie de l'alumine qu'elle renferme, on y ajoute

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XI, p. 193.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 771. Avril 1859.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 144. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Février 1859.

du sulfate d'ammoniaque ou du sulfate de potasse et on évapore doucement : il se sépare de l'alun. L'eau mère renferme de l'alumine et de la glucine. On peut en séparer l'alumine en ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque, selon la méthode en usage depuis longtemps. Cette méthode n'est point très-avantageuse : le carbonate d'ammoniaque dissout une petite quantité d'alumine, et, d'un autre côté, lorsqu'on fait bouillir la solution pour en précipiter la glucine, une portion de cette base reste en dissolution.

Lorsqu'on ajoute à la solution des deux bases de l'acétate de potasse, l'alumine se précipite, comme le fait l'oxyde de fer dans des circonstances analogues, mais la précipitation n'est pas complète.

On obtient, au contraire, en ce qui concerne la séparation de l'alumine et de la glucine, des résultats très-satisfaisants en employant une méthode récemment indiquée par M. Debray : elle consiste à faire digérer la solution des deux sulfates avec du zinc métallique. Il se forme du sulfate de zinc et il se précipite du sous-sulfate d'alumine. La précipitation de cette dernière base est complète, tandis que la glucine reste en dissolution.

Ainsi, lorsqu'il s'agit de préparer la glucine à l'état de pureté, on étend de 6 à 8 fois son volume d'eau l'eau mère séparée de l'alun et dont il a été question plus haut ; on la fait digérer pendant 2 à 3 jours avec de la grenaille de zinc, on chauffe et on filtre. Dans la solution filtrée et légèrement acidulée on ajoute du sulfate de potasse, dans la proportion de 1,4 p. de sulfate pour 1 p. de zinc dissous, et on évapore : la majeure partie du zinc se précipite sous forme de sulfate double. L'eau mère décantée de ce sulfate ayant été mélangée avec de l'acétate de soude, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite la totalité du zinc. De la liqueur filtrée le sulfhydrate d'ammoniaque précipite toute la glucine. En employant cette méthode, on extrait de l'émeraude 11 à 12,5 p. 100 de cette terre.

Dans la suite de son mémoire, l'auteur décrit divers phosphates de glucine qu'il obtient par double décomposition avec le nitrate de glucine. Il prépare ce dernier sel en dissolvant la terre dans l'acide nitrique, évaporant au bain-marie et finalement au bain de sable, à 120° ou 150°, température qui ne fait perdre au nitrate ni son acide ni sa solubilité. Voici les formules qu'il adopte pour les différents phosphates de glucine, en supposant que l'équivalent de cette base (GlO) soit 12,64. La simplicité de ces formules, rendue évidente par la comparaison avec les formules déduites de l'équivalent 37,92 (Gl^2O^3), le détermine à accorder la préférence à l'équivalent 12,64 et à la formule GlO.

$\left.\begin{matrix}2GlO\\HO\end{matrix}\right\}PhO^5+6HO$ phosphate de glucine, poudre blanche amorphe obtenue par double décomposition avec le phosphate de soude ordinaire; il perd 4HO à 100°.

$\left.\begin{matrix}GlO\\NaO\\H^4AzO\end{matrix}\right\}PhO^5+7HO$ phosphate triple de glucine, de soude et d'ammoniaque obtenu en précipitant par du phosphate de soude une solution de nitrate de glucine mélangée avec un excès de sel ammoniac.

$5GlO,8HO,2PhO^5 = 3\left[\left.\begin{matrix}GlO\\2HO\end{matrix}\right\}PhO^5\right]+\left.\begin{matrix}2GlO\\HO\end{matrix}\right\}PhO^5+HO$ phosphate acidé de glucine, sel gommeux obtenu par dissolution du phosphate de glucine dans la plus petite quantité possible d'acide phosphorique.

$2GlO,bPhO^5+5HO$ pyrophosphate de glucine, obtenu en précipitant le nitrate de glucine par le pyrophosphate de soude.

Sur les états isomériques de l'oxyde d'étain et sur les solutions chlorhydriques de cet oxyde et de quelques autres oxydes électronégatifs, par M. Henri ROSE (1).

Oxyde d'étain (acide stannique). — Les différences que présentent vis-à-vis des réactifs les deux modifications isomériques de l'oxyde d'étain signalées par Berzelius, sont surtout sensibles dans leurs solutions chlorhydriques. On sait que la solution obtenue en traitant par l'eau le bichlorure d'étain anhydre, et celle préparée en faisant passer un courant de chlore dans une solution concentrée de protochlorure, présentent des caractères identiques. Celle, au contraire, qui résulte de la dissolution dans l'acide chlorhydrique de l'oxyde d'étain produit par l'oxydation de l'étain métallique au moyen de l'acide azotique, se distingue des deux premières. Berzelius a désigné sous le nom d'oxyde d'étain *a* l'oxyde qui est renfermé dans les deux premières solutions, et sous le nom d'oxyde *b* celui qui se trouve dans la dernière, et que M. Fremy a appelé *acide métastannique*. Voici, en résumé, d'après des recherches antérieures de M. H. Rose, les caractères des diverses solutions stanniques.

Les solutions de bichlorure d'étain et de bichlorure hydraté et cris-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CV, p. 564. 1858. N° 12.

tallisé ne sont précipitées ni par l'acide sulfurique étendu ni par les sulfates alcalins, à moins que la solution ne soit étendue de beaucoup d'eau : dans ce dernier cas, tout l'oxyde d'étain peut en être précipité.

Les solutions de l'oxyde *b* donnent au contraire, dans les mêmes circonstances, un précipité blanc qui renferme tout l'oxyde d'étain en combinaison avec l'acide sulfurique, et qui est soluble dans un excès d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique ne trouble pas les solutions du bichlorure, mais il précipite une partie de l'oxyde *b* de ses solutions; le précipité est soluble dans l'eau.

Le stannate d'argent *a* est soluble dans l'ammoniaque; le stannate *b* y est insoluble.

La teinture de noix de galle ne précipite pas la solution du bichlorure; elle précipite la solution de l'oxyde *b* en blanc jaunâtre, sinon immédiatement, au moins après quelque temps.

Lorsque la solution de chlorure d'étain et la solution chlorhydrique de l'oxyde *b* sont additionnées d'acide tartrique, l'ammoniaque ne trouble pas la première; l'oxyde *b*, au contraire, est précipité par cet alcali de la seconde.

Lorsqu'on fait bouillir les solutions chlorhydriques des deux oxydes avec beaucoup d'eau, il se forme de volumineux précipités des oxydes *a* et *b*, qui, redissous dans l'acide chlorhydrique, conservent leurs caractères primitifs. Mais en ajoutant à la solution du bichlorure de l'acide chlorhydrique, et en faisant bouillir pendant plusieurs heures avec additions répétées d'acide chlorhydrique, rien ne se précipite, et l'oxyde *a* est transformé en oxyde *b*. La même transformation a lieu lorsqu'on abandonne à la température ordinaire, pendant plusieurs années, la solution d'oxyde d'étain *a* dans l'acide chlorhydrique.

A ces faits déjà publiés par lui, M. Rose ajoute les suivants, qui sont nouveaux :

Lorsqu'on soumet les solutions aqueuses du bichlorure et des cristaux de bichlorure hydraté à la distillation, il se volatilise, avec la vapeur d'eau, du bichlorure d'étain; la solution qui reste dans la cornue se conserve limpide; on peut en faire cristalliser la combinaison de chlorure d'étain et d'eau; de plus elle renferme des quantités plus ou moins grandes d'hydrate d'oxyde d'étain. Si l'on continue la distillation, il se volatilise beaucoup d'acide chlorhydrique et de bichlorure d'étain; et après qu'on a chauffé la cornue au rouge, elle renferme de l'oxyde d'étain, auquel l'ammoniaque enlève des traces d'acide chlorhydrique. Même en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à la

solution, on ne parvient pas à empêcher la volatilisation d'une certaine quantité de chlorure d'étain. En se concentrant, la solution se trouble, puis redevient limpide. Lorsque l'acide sulfurique commence à distiller, il est accompagné de bichlorure anhydre; il reste dans la cornue une masse blanche d'oxyde d'étain, qui est soluble dans une petite quantité d'eau, pourvu qu'on la laisse digérer pendant quelque temps avec elle.

L'acide azotique n'empêche pas non plus la volatilisation du chlorure stannique. Une solution d'étain dans l'eau régale se comporte de même, et lorsqu'on emploie des proportions convenables d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, presque tout l'étain passe à la distillation.

La solution chlorhydrique de l'oxyde *b* se comporte tout autrement : elle se trouble par la chaleur. Les produits condensés ne renferment que de l'acide chlorhydrique et pas d'oxyde d'étain. Ce n'est qu'à la fin, lorsque la solution est évaporée presque à sec, et dans le cas où elle contient des traces d'acide azotique, qu'il se dégage du chlore et qu'il passe une petite quantité de bichlorure d'étain.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution, il se forme un abondant précipité. A la distillation il ne passe pas de chlorure d'étain. A un certain degré de concentration, la liqueur devient limpide; à partir de ce moment, il distille en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique, et en ajoutant assez d'acide sulfurique, on peut enlever par distillation tout l'acide chlorhydrique. Il reste du sulfate d'étain qui, traité par l'eau, se dissout à la longue.

L'acide azotique trouble la solution et favorise la distillation d'une partie du chlorure d'étain. Il reste à la fin, dans la cornue, de l'oxyde d'étain.

D'après ces faits on peut admettre que, dans la solution d'oxyde *b*, l'oxyde et l'acide chlorhydrique ne sont pas combinés à l'état de bichlorure, et que l'acide sulfurique n'est pas capable de produire cette combinaison. La différence des deux solutions consiste donc probablement en ce que l'une renferme du bichlorure, et l'autre seulement du chlorhydrate d'oxyde.

On sait que les deux modifications de l'acide arsénieux se conservent jusque dans leur solution chlorhydrique, chacune dans son état particulier, et que c'est seulement par la concentration que l'acide amorphe se transforme en acide cristallisé avec production de lumière. D'après cela et d'après les faits exposés plus haut, il est permis de croire que la simple dissolution des oxydes électronégatifs dans l'acide

chlorhydrique se transforme pas toujours ces oxydes en chlorures, et que les deux modifications de l'oxyde d'étain se distinguent par ce caractère : qu'elles donnent avec l'acide chlorhydrique l'une une solution de chlorure, l'autre une solution de chlorhydrate d'oxyde.

Acide antimonieux et acide antimonique. — Si l'on dissout de l'oxyde ou du sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, et si l'on distille, après avoir ajouté de l'eau et assez d'acide chlorhydrique pour empêcher tout précipité de se former, il passe à la distillation, avec les vapeurs d'eau, d'abord de l'acide chlorhydrique, puis du chlorure d'antimoine, et enfin du chlorure anhydre qui se condense dans le col de la cornue.

Lorsqu'on distille avec addition d'acide sulfurique, il se volatilise d'abord du chlorure d'antimoine; lorsque l'acide sulfurique commence à distiller, il ne passe plus de chlorure, et l'antimoine reste dans la cornue à l'état de sulfate. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, on peut faire de nouveau distiller une portion de chlorure, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout l'antimoine ait disparu.

L'acide azotique empêche complétement la distillation du chlorure d'antimoine; il ne passe que de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique. Ce n'est que lorsque tout l'acide azotique a disparu qu'il distille une très-petite quantité de pentachlorure, qui cristallise en partie à l'état d'hydrate dans le col de la cornue, et qui est en partie décomposé par la chaleur en trichlorure et en chlore.

L'acide antimonique, dissous dans l'acide chlorhydrique et soumis à la distillation, reste tout entier dans la cornue. A la fin de l'opération seulement, il passe une petite quantité de pentachlorure d'antimoine qui est réduit en trichlorure par la chaleur.

Acide arsénieux et acide arsénique. — La solution d'acide arsénieux, dans l'acide chlorhydrique très-étendu, soumise à la distillation, ne donne d'abord que très-peu de chlorure d'arsenic; lorsque la solution se concentre et que la température s'élève, le chlorure distille à l'état de dissolution.

En ajoutant une grande quantité d'acide sulfurique concentré, on obtient par la distillation, dès le commencement, beaucoup de chlorure d'arsenic; lorsque l'acide sulfurique commence à distiller, il ne se volatilise plus que des traces de chlorure d'arsenic, et le résidu ne renferme plus que de l'acide sulfurique et de l'acide arsénieux. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, on peut chasser tout l'acide arsénieux à l'état de chlorure.

Lorsqu'on distille une solution chlorhydrique d'acide arsénieux ad-

ditionnée d'acide azotique, tout l'arsenic reste dans la cornue à l'état d'acide arsénique.

Une solution aqueuse d'acide arsénieux, à laquelle on ajoute du chlorate de potasse, et peu à peu de l'acide chlorhydrique, ne donne pas d'arsenic à la distillation ; il se forme aussi dans ce cas de l'acide arsénique. L'action du chlore produit le même résultat.

Une solution aqueuse concentrée d'acide arsénique, additionnée d'acide chlorhydrique fumant, ne laisse pas passer d'arsenic à la distillation. Ce n'est qu'à la fin de l'opération qu'il passe un peu de chlorure avec dégagement d'une très petite quantité de chlore.

On observe les mêmes phénomènes lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique.

D'après cela, en employant le procédé de M. F. C. Schneider pour la recherche de l'arsenic renfermé à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique dans des matières organiques, il sera bon d'opérer de la manière suivante : On distille la matière dans une cornue tubulée avec du sel marin fondu (1 éq.) et de l'acide sulfurique (1 éq.) jusqu'à ce que le liquide distillé ne se colore plus en jaune par l'hydrogène sulfuré. On ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique et de sel marin, et un peu d'acide sulfureux pour réduire l'acide arsénique qui peut se trouver dans la liqueur ; on laisse digérer à une douce chaleur et on distille. Tout l'arsenic passe de la sorte, à la distillation, à l'état de chlorure.

Le sulfure d'arsenic pur distillé avec du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique est partiellement décomposé, avec volatilisation d'un peu de chlorure d'arsenic.

Sur l'azoture de niobium, par M. H. ROSE (1).

M. H. Rose a vu se former de l'azoture de niobium par l'action du gaz ammoniac ou du gaz cyanogène sur l'acide niobique fortement chauffé au rouge. Mais le produit obtenu par l'un ou l'autre de ces moyens n'est pas pur.

Le meilleur procédé de préparation de l'azoture de niobium consiste à traiter le chloride de niobium par le gaz ammoniac. La réaction ne s'accomplit qu'à l'aide de la chaleur, avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque et de croûtes noires d'azoture de niobium. L'eau leur enlève tout le chlorhydrate d'ammoniaque.

Ainsi préparé, l'azoture de niobium est d'un noir foncé, conduit

(1) *Poggendorff's Annal. der Physik und Chemie*, t. CVI, p. 141. Janvier 1859.

l'électricité, dégage de l'ammoniaque par l'action de la potasse fondante, et brûle lorsqu'on le chauffe à l'air, en formant de l'acide molybdique. L'acide nitrique et l'eau régale l'attaquent à peine, mais il se dissout avec dégagement de vapeurs rouges dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

Sur le phosphure de molybdène, par MM. WOEHLER et RAUENBERG (1).

On a exposé pendant une heure à un violent feu de coke un creuset de charbon contenant 10 grammes d'acide molybdique jaune renfermant de l'acide phosphorique, et 20 gr. d'acide phosphorique fondu mélangé d'une petite quantité de chaux; on a obtenu une masse métallique grise dont les cavités étaient tapissées de petits cristaux de phosphure de molybdène. La masse entière était du phosphure de molybdène mélangé de chaux, qu'on en a séparée par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique et à la soude.

Le phosphure de molybdène ainsi obtenu constitue une poudre grise d'une densité de 6,167, et très-difficilement fusible. L'acide azotique concentré le transforme en acide phosphorique et en acide molybdique. Le grillage à l'air l'oxyde lentement. Le salpêtre fondu l'oxyde avec flamme. Chauffé dans le chlore, il se transforme en chlorure de phosphore et chlorure de molybdène. Sa composition est exprimée par la formule Mo^2P.

Sulfite de protoxyde de cuivre, de protoxyde et de sesquioxyde de fer et de soude, par M. Auguste STROMEYER (2).

Lorsqu'on ajoute à une solution de 2gr,40 de sulfate de cuivre et de 5gr,56 de sulfate de fer, dans 100 centimètres cubes d'eau, du sulfite neutre de soude, il se forme d'abord un précipité, qui se redissout ensuite en donnant une liqueur pourpre foncé. Après quelques heures, il se dépose une grande quantité de petits cristaux presque noirs, qui donnent une poussière marron.

Ces cristaux renferment, d'après l'auteur,

$$CuO\,SO^2 + 2(FeO\,SO^2) + Fe^2O^3\,2SO^2 + NaO\,SO^2 + 16HO.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 374. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 237. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Février 1859.

Métallurgie et docimasie nouvelles du platine et des métaux qui l'accompagnent, par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY (1).

Ce travail n'est que l'énoncé des faits contenus dans un mémoire étendu que les auteurs vont publier, et dont nous aurons soin de donner une analyse détaillée.

On y trouvera la description complète des appareils formés de chaux, au moyen desquels on peut fondre et couler une quantité illimitée de platine : les auteurs n'ont jamais, il est vrai, fondu et coulé une masse de platine supérieure à 11k,500 ; mais cela tient à la faible capacité des gazomètres qu'ils avaient à leur disposition. Le combustible employé n'est plus l'hydrogène pur, mais le gaz de l'éclairage. La quantité d'oxygène nécessaire pour fondre 1 kilogramme de platine varie avec la pureté du métal, depuis 60 litres jusqu'à 100 litres. 1 kilogr. de minerai exige pour son traitement complet de 600 à 900 litres d'oxygène, et le mètre cube de ce gaz, préparé avec le manganèse, revient au plus à 4 fr. 50.

Le mémoire des auteurs contient la description de tous les traitements par voie sèche qu'il faut appliquer à la mine de platine :

1° Pour en obtenir du platine pur industriellement, avec toutes ses propriétés précieuses ;

2° Pour obtenir le platine allié au rhodium et à l'iridium, tel que le donne la fusion brute de la mine ;

3° Pour obtenir ce même alliage en proportions variées et en faisant servir à sa fabrication les diverses espèces de résidus connus, plus ou moins riches soit en rhodium, soit en iridium.

La composition de tous les minerais de platine aujourd'hui connus est relatée dans ce mémoire, ainsi que celle des résidus qui sont entre les mains des fabricants de platine ou à la Monnaie de Russie ; enfin on y trouvera l'analyse de divers osmiures d'iridium.

Au moyen des procédés et des appareils nouveaux on peut produire du platine pur, ou mieux un alliage triple de platine, de rhodium et d'iridium en proportions quelconques.

Ces alliages sont bien supérieurs au platine, tant par leur rigidité que par leur résistance plus grande aux acides et aux agents de destruction.

Les auteurs ont indiqué le procédé qu'ils emploient pour attaquer l'osmiure d'iridium et les matières qui résistent à l'eau régale. Voici ce

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 731. Avril 1859.

procédé : la substance est attaquée par le bioxyde de baryum ou un mélange de ce bioxyde et de nitrate de baryte en quantité pesée exactement; la baryte est chassée des matières dissoutes par une dissolution titrée d'acide sulfurique, dont on peut calculer exactement le volume au moyen des poids du bioxyde et du nitrate employés. On s'est astreint à l'emploi exclusif de réactifs volatils.

Le mémoire contiendra en outre la description d'un grand nombre de procédés nouveaux ou modifiés relatifs à la préparation des corps simples de la mine de platine, dont les propriétés physiques ont été établies avec un grand soin.

Un seul exemple montrera combien ces propriétés ont été peu étudiées au point de vue des modifications que les corps dont il s'agit éprouvent de la part de la chaleur.

L'osmium, auquel Berzelius attribue une densité au plus égale à 10, est le plus lourd des métaux connus. On peut avoir l'osmium tout à fait métallique, très-brillant, dur à rayer le verre et très-compacte, avec une densité de 21,4, tandis que le platine et l'iridium non écrouis possèdent une densité égale à 21,15.

On a pu l'obtenir cristallisé par les procédés qui ont été déjà employés pour le bore et le silicium.

La forme des appareils a été modifiée de façon à permettre d'y chauffer soit des creusets, soit des cornues et des tubes à des températures bien supérieures à celle de la fusion du platine. Les vases sont en chaux ou en charbon des cornues; mais on ne peut prolonger au delà d'un temps très-court le contact de ces deux substances à de pareilles températures sans les voir se détruire mutuellement par la formation de l'oxyde de carbone et du calcium, dont la présence devient manifeste dans la flamme : la chaux est partiellement désoxydée par son contact avec le charbon; elle répand à froid l'odeur de l'hydrogène; souvent même elle *brûle* dans l'eau quand on l'y plonge.

Notice préalable sur une base ammoniacale renfermant de l'osmium, par MM. WOLCOTT GIBBS et F. A. GENTH (1).

Cette base est contenue dans les bristaux jaunes décrits par M. Fremy en 1844, sous le nom d'une combinaison d'osmiamide $AzH^4Cl + OsO^2,AzH^2$. D'après les auteurs ce composé constitue un vrai chlorure capable de former avec le chlorure de platine une belle combinaison double, et de donner des sels bien définis par double décom-

(1) *Silliman's American Journal*, t. XXV, p. 248.

position avec des sels d'argent. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste, d'après M. Frémy, à traiter de l'osmiate de potasse par une dissolution de sel ammoniac. On obtient immédiatement un précipité d'un jaune citron, insoluble dans l'excès de sel ammoniacal (1). Les auteurs considèrent cette combinaison comme le chlorure d'une base renfermant de l'osmium, $2AzH^3,OsO^2 + Cl$.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur les moyens d'étudier la nature des roches métamorphiques, par M. Alphonse GAGES (2).

L'analyse chimique nous apprend quels sont les éléments constituants des roches et les proportions relatives de ces éléments; mais en général elle ne peut nous fournir aucune indication sur leur origine, leur mode de formation ou leur structure intime; aussi ne peut-elle suffire pour l'étude des substances hétérogènes telles que la plupart des roches. C'est seulement par une série d'expériences comparatives, aussi variées que possible, qu'on peut espérer résoudre le problème de la génération des minéraux, des roches, et surtout des roches métamorphiques.

La simple action des acides ou d'autres dissolvants qui, enlevant aux roches certains éléments, en laissent certains autres exposés à la vue, permet d'exécuter ces expériences comparatives, et par suite d'établir souvent le mode de formation et le caractère de ces roches, ainsi que l'importance de l'altération qu'elles ont subie.

Lorsqu'on se préoccupe de ce point de vue, l'état de division de la substance est d'un haut intérêt, et le résultat n'est point du tout le même, suivant que l'on opère sur des poudres, des lames minces, des fragments, ou des cristaux coupés parallèlement à leurs plans de clivage.

Comme exemples de l'application de cette méthode l'auteur cite d'abord une dolomie fibreuse qui avait donné à l'analyse des quantités de chaux, de magnésie, etc., indiquant seulement une roche dolomitique, mais qui, traitée par l'acide chlorhydrique à l'état de petits

(1) *Comptes rendus*, T. XIX, p. 474.

(2) *Philosophical Magazine*, T. XVII, p. 169. Mars 1859.

fragments coupés dans la direction des fibres, a laissé un résidu insoluble qu'on a reconnu pour une trémolite magnésienne (1).

Certaines zéolithes offrent aussi des résultats remarquables. Ainsi un cristal de thomsonite traité par l'acide chlorhydrique bouillant dépose, après saturation par un alcali, un précipité de silice gélatineuse et transparente, tandis qu'il reste un squelette opalin conservant jusqu'à un certain point la forme du cristal. Séché, ce résidu ressemble à ces agrégats siliceux qu'on rencontre dans les solfatares. M. Gages, d'après cela, pense que les opales provenant des districts basaltiques du nord de l'Irlande dérivent de zéolithes dont la silice gélatineuse a été séparée par des actions de ce genre.

M. Gages cite encore comme exemples une variété de magnésite et d'autres minéraux siliceux d'où il a extrait, par l'action successive des acides chlorhydrique et sulfurique, des squelettes de silice pure, plus légère que l'eau, analogue au quartz nectique, formés de lamelles superposées. Cette silice, immergée dans l'eau en absorbe plus que son poids, en acquérant alors les propriétés de certaines variétés d'hydrophanes; elle est capable en outre d'absorber certaines substances métalliques, telles que des sels de cuivre, etc.

De même la serpentine découpée en minces lamelles et traitée par les acides et par d'autres dissolvants fournit des caractères qui permettent de préjuger son origine minéralogique. Elle abandonne en effet un squelette siliceux qui devient opalescent par son immersion dans l'eau, et qui peut absorber certaines matières minérales, etc.

En somme l'auteur engage les géologues à tourner leur attention vers les applications de cette méthode, qui peut fournir de précieux enseignements sur l'origine des roches, et spécialement des roches métamorphiques.

Découverte d'un gisement considérable de phosphate de chaux en Espagne, par M. RAMON DE LUNA (2).

Il existe à quatre lieues du chemin de fer espagnol de la Méditerranée une formation d'apatite qui contient :

30 % de phosphate de chaux cristallisé et une gangue qui renferme 25 % de ce même phosphate, du phosphate de fer, de la silice, du fer oligiste, du carbonate de chaux, et enfin un peu de phosphate de magnésie. Ce minerai n'est pas encore exploité.

(1) Ce minéral constitue la miascite, dont on trouve l'analyse dans le *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 298.

(2) *Comptes rendus*, t. XXVIII, p. 802. Avril 1849.

Sur la stasfurtite, par M. HEINTZ (1).

M. Heintz a soumis à une nouvelle analyse la stasfurtite, minéral provenant de Stasfurt et renfermant de l'acide borique.

Voici les nombres qu'il a obtenus :

Chlore	8,14
Magnésium	2,84
Magnésie	25,74
Oxyde de fer	0,48
Acide borique	61,22
Eau	1,63
	100,00

Ces nombres conduisent à la formule $2(3MgO,4BO^3) + MgCl,HO$.

Sur la composition de la kapnicite et de la wavellite, par M. G. STAEDELER (2).

La kapnicite, qui, d'après M. de Hauer, serait un sous-sulfate hydraté d'alumine, a donné à l'analyse :

Alumine	39,59
Acide phosphorique	35,49
Eau	24,92

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$3Al^2O^3,2PhO^5 + 11Aq.$$

L'échantillon analysé provenait de la collection de l'archiduc Etienne d'Autriche; sa provenance n'était pas indiquée, mais il était évidemment identique avec la kapnicite de Kapnik, dans laquelle un essai a d'ailleurs démontré la présence de l'acide phosphorique et l'absence complète de l'acide sulfurique.

Le minéral renferme des traces de fluor. Sa composition se rapproche beaucoup de celle de la wavellite, dont il possède aussi tous les caractères extérieurs.

Les formules admises pour la wavellite sont beaucoup plus compliquées, parce qu'on y a regardé le fluor comme élément essentiel. Celle proposée par Rammelsberg, par exemple, est

$$(Al^2Fl^3 + 2Al^2O^3) + 6(4Al^2O^3 3PhO^5) + 108Aq.$$

(1) *Bericht der Academie der Wissenschaften zu Berlin*, 1858, p. 673. — *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., IV, p. 130. Mars 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 305. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

En admettant que le fluor entre dans le minéral à l'état de mélange, on trouve pour la wavellite la formule

$$3Al^2O^3\ 2PhO^5 + 13Aq.,$$

qui diffère de celle de la kapnicite par deux équivalents d'eau, et qui s'accorde avec la plupart des analyses connues.

Composition de la météorite tombée à Kaba, en Hongrie,
par **M. WOEHLER** (1).

Voici, d'après M. Woehler, la composition de la météorite tombée à Kaba le 15 avril 1857 :

Charbon	0,58
Fer	2,88
Nickel	1,37
Cuivre	0,01
Fer chromé	0,89
Pyrite magnétique	3,55
Protoxyde de fer	26,20
Magnésie	22,39
Alumine	5,38
Chaux	0,66
Potasse (et soude?)	0,30
Protoxyde de manganèse	0,05
Silice	34,24
Cobalt, Phosphore, Matière inconnue	traces
	98,50

Cette pierre renferme par conséquent les éléments ordinaires des météorites non métalliques. Elle constitue un mélange d'un silicate ferroso-magnésique attaquable par l'acide chlorhydrique et de silicates non attaquables. Elle renferme en outre un alliage de fer et de nickel avec des traces de cobalt et de phosphore, de la pyrite, du fer chromé et du charbon noir amorphe.

Sur la matière organique de la météorite de Kaba,
par **M. WOEHLER** (2).

La météorite de Kaba, outre le charbon à l'état libre, renferme une

(1) *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien, mathem. naturw. Klasse,* T. XXXIII, p. 205. — *Chemisches Centralblatt,* nouv. sér., IV, p. 185. — Voir *Répertoire de Chimie pure,* T. I, p. 254.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CIX, p. 349. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859. — *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaffen zu Wien, mathem. naturw. Klasse.* Janvier 1859.

matière organique, facilement fusible, analogue à certains hydrocarbures minéraux, comme l'ozokérite et la schœnérite.

L'alcool bouillant lui enlève une substance incolore, cristalline, d'une odeur légèrement aromatique. L'eau précipite cette dernière de sa solution alcoolique. L'éther en dissout une partie et laisse l'autre sous forme de gouttelettes huileuses. Chauffée à l'air elle se volatilise en répandant des fumées blanches aromatiques. Dans un tube, elle se décompose en dégageant une odeur grasse et en laissant un résidu de charbon.

La météorite tombée le 13 octobre 1838 à Bokkeveld, à 70 milles du Cap, offre de l'analogie avec la météorite de Kaba; elle a été examinée par M. Harris (1), à la demande de M. Woehler. Il y a trouvé 1,67 de charbon amorphe et $^1/_4$ % environ d'une substance bitumineuse soluble dans l'alcool et analogue à celle de la météorite de Kaba (2).

Sur la guaycanite, nouveau minéral du Chili, par M. Frédéric FIELD (3).

Le minéral dont il s'agit a été rapporté des Cordillères du Chili; il est essentiellement formé de cuivre, d'arsenic et de soufre, dans les proportions suivantes :

Cuivre	48,50
Soufre	31,82
Arsenic	19,14
Fer, argent	traces
	99,46

Il a en conséquence pour formule $3Cu^2S + AsS^5$, et doit être considéré comme un sulfarséniate de cuivre tribasique analogue au sulfarséniate de potasse tribasique, dont il diffère seulement par le remplacement du potassium par Cu^2. Sa dureté est comprise entre 3,5 et 4. Sa densité = 4,39.

Il se rapproche de la tennantite, dans laquelle le fer serait remplacé par de l'arsenic. Le nom de guaycanite a été proposé pour ce minéral, parce qu'il a été extrait des mines de cuivre de Guaycana.

(1) *Sitzungsberichte der Wiener Academie*. Mars 1859.

(2) Outre ces deux exemples remarquables de météorites renfermant du charbon et des matières hydrocarbonées, on en connaît encore un troisième plus ancien. La météorite tombée à Alais le 15 mars 1806 a été examinée par Berzelius, qui y a trouvé du charbon et une matière soluble dans l'eau, donnant à la distillation du charbon, de l'acide carbonique et de l'eau.

(3) *Philosophical Magazine*, vol. XVII, p. 232. Mars 1859.

Analyse d'un sulfate de cuivre et de fer naturel, par M. PISANI (1).

Ce minéral, envoyé de Constantinople, est en masses mamelonnées qui se trouvent en stalactites dans une grotte avoisinant une mine de pyrite cuivreuse située dans l'intérieur de la Turquie.

Sa couleur est celle du sulfate de cuivre ordinaire. A l'intérieur on remarque une infinité de petits cristaux tapissant souvent des espèces de géodes. Il est presque entièrement soluble dans l'eau froide. Exposé longtemps à l'air il prend une teinte ocreuse.

Il a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule

$$\left(\begin{matrix}Fe\\Cu\end{matrix}\right\}O)SO^3 + 7HO$$

qui représente du sulfate de fer ordinaire dans lequel une partie du fer a été remplacée par du cuivre.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur l'emploi du molybdate d'ammoniaque comme réactif de l'acide phosphorique, par **M. G. STAEDELER** (2).

Le molybdate d'ammoniaque ne présente un avantage réel sur le sulfate de magnésie ammoniacal ni pour la recherche, ni pour le dosage de l'acide phosphorique. Une liqueur dont on a précipité l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ne se colore en jaune que très-faiblement par le molybdate d'ammoniaque; il faut une grande épaisseur de liquide pour apercevoir la coloration. Plusieurs corps, l'acide arsénique, et, dans certaines circonstances, l'acide azotique, la silice, produisent, avec le molybdate d'ammoniaque, une réaction tout à fait semblable à celle de l'acide phosphorique. Le perchlorure de fer très-étendu, additionné d'acide chlorhydrique, se colore en jaune quand on le chauffe, et redevient incolore à froid. Il en est de même de l'azotate de fer additionné d'acide azotique.

Ces réactions peuvent induire en erreur et faire supposer l'existence de l'acide phosphorique là où il n'existe pas en réalité.

Quant au dosage de cet acide, une liqueur où il ne se produit pas

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 607. AVRIL 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 313. Mars 1859.

de précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ne précipite pas non plus par le molybdate d'ammoniaque. En outre le précipité molybdique ne peut pas être pesé tel qu'il est, et doit être transformé en phosphate ammoniaco-magnésien.

Sur une méthode propre à constater la présence de l'iode,

par **M. DE LUCA** (1).

M. de Luca propose de décomposer les iodures par le brome, en opérant par voie sèche et en vase clos. Il introduit dans un tube ordinaire l'iodure de potassium ou d'argent sec, mais non fondu (obtenu par des moyens appropriés avec les substances qu'on soumet à l'analyse), puis une petite ampoule effilée des deux côtés, et contenant de la vapeur de brome. Il remplit le tube d'acide carbonique sec et le ferme à la lampe. A la suite de quelques secousses, l'ampoule se brise et la vapeur de brome met en liberté l'iode, qui se condense dans la partie supérieure du tube. On favorise la réaction en chauffant légèrement avec une lampe à alcool.

N'est-il pas à craindre, lorsqu'on applique ce procédé, qu'un excès de brome ne forme du bromure d'iode? Et comment calculer la proportion de brome lorsqu'on ignore la quantité d'iode qu'il s'agit de mettre en liberté?

Sur l'analyse des combinaisons organiques azotées,

par **M. Ed. LAUTEMANN** (2).

A la suite d'une note de M. Limpricht, d'après laquelle le cuivre réduit décomposerait l'acide carbonique, et donnerait ainsi lieu à une perte de carbone et à un excès de gaz non absorbable par la potasse dans l'analyse des matières organiques azotées, M. Lautemann a répété les expériences sur lesquelles s'appuyaient ces observations. Il a reconnu que le cuivre obtenu par la réduction de l'oxyde de cuivre grené (*gekoerntes Kupferoxyd*) décompose l'acide carbonique en quantité notable (3), mais que celui qu'on emploie d'ordinaire, et qui est préparé en réduisant la tournure de cuivre grillée, n'en décompose que des quantités tout à fait insignifiantes et qui ne sauraient influencer les résultats d'une analyse organique.

(1) *Nuovo Cimento*, T. IX, p. 82. Janvier et février 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 301. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

(3) L'oxyde de cuivre employé était-il entièrement exempt de métaux étrangers? Voir la note de M. Perrot, *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 215.

CHIMIE ORGANIQUE

Combinaisons des métaux terreux avec les radicaux alcooliques,
par **MM. W. HALLWACHS et A. SCHAFARIK** (1).

Lorsqu'on enferme dans un tube du magnésium en poudre grossière, avec son volume d'iodure d'éthyle sec, il se produit une réaction lente à froid, mais qui se termine rapidement entre 150 et 180°. Lorsqu'on ouvre le tube, il se dégage un gaz violemment comprimé. La masse blanche étant chauffée, il se volatilise un liquide qui possède une odeur alliacée et qui répand à l'air des fumées blanches de magnésie, sans pourtant s'enflammer spontanément. Il consiste probablement en hydrogènes carbonés tenant en dissolution un peu de *magnésium-éthyle*. La plus grande partie de ce corps reste dans la masse blanche, sans doute en combinaison avec l'iodure de magnésium.

L'aluminium n'attaque l'iodure d'éthyle qu'au-dessus de 100°; vers 180° la réaction devient assez rapide, et au bout de deux jours le contenu du tube est transformé en un liquide sirupeux. Ce liquide brûle à l'air, avec formation de vapeurs blanches, violettes et brunes. Dans un courant d'acide carbonique, il distille à une très-haute température une huile incolore qui constitue probablement l'*aluminium-éthyle*, et qui décompose l'eau avec violence.

Le vanadium réduit par l'hydrogène, et en poudre, attaque lentement l'iodure d'éthyle à 180° et fournit un liquide rouge foncé. Le bore et le silicium n'ont pas jusqu'ici donné de résultats satisfaisants.

Sur la chloropicrine, par **M. L. GEISSE** (2).

Lorsqu'on soumet la chloropicrine à l'action réductrice de la limaille de fer et de l'acide acétique, ou du sulfate de protoxyde de fer et de la potasse caustique en excès, il se produit de la méthylamine, en vertu de l'équation suivante :

$$\underset{\text{chloropicrine.}}{C^2Cl^3\,AzO^4} + 12H = \underset{\text{méthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + 3HCl + 4HO.$$

En faisant passer sur le même corps en dissolution dans la potasse

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 206. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Février 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 282. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

alcoolique assez étendue un courant d'acide sulfureux, et arrêtant l'opération dès que la liqueur rougit, filtrant et évaporant dans le vide sur de l'acide sulfurique, on obtient une masse cristalline d'un rouge brun. Purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, cette substance renferme du potassium, du carbone, de l'hydrogène, du soufre et de l'azote, mais se prête mal à l'analyse.

L'auteur a obtenu le sel de cuivre correspondant, en ajoutant du sulfate de cuivre à la solution alcoolique du sel de potasse. Le sel cuivrique qui reste après l'évaporation dans le vide de la liqueur filtrée forme des cristaux d'un vert jaunâtre, solubles dans l'eau. La solution se décompose à 80°, avec production de sulfate de cuivre. L'auteur n'a pas fait l'analyse de ces cristaux.

Action de l'acide nitrique sur l'acide phénique, acide nitrophénique et acide isonitrophénique, par **M. J. FRITZSCHE** (1).

Dans un premier mémoire, M. Fritzsche étudie l'acide nitrophénique produit par l'action de l'acide nitrique sur l'hydrate de phényle (acide phénique). Pour l'obtenir il distille un mélange de 2 p. d'hydrate de phényle pur, de 100 p. d'eau et de 3 p. d'acide nitrique d'une densité de 1,51. L'acide nitrophénique passe à la distillation sous forme de gouttes oléagineuses qui cristallisent par le refroidissement. Plus tard il passe une solution aqueuse de cet acide; les premières portions de cette solution, lorsqu'on les refroidit à 0°, laissent déposer des cristaux d'acide nitrophénique. Cet acide, séparé de la liqueur aqueuse, est purifié par une nouvelle distillation et par cristallisation dans l'alcool et dans l'éther. C'est une substance d'un jaune pâle, douée d'une odeur aromatique rappelant celle du sucre brûlé, et d'une saveur sucrée et aromatique. Elle fond à 43°, et se prend à la même température en une masse cristalline. Son point d'ébullition est situé à 214°. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout plus facilement dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Sa composition est exprimée par la formule $C^{12}H^5(AzO^4)O^2$.

Les nitrophénates, $C^{12}H^4M(AzO^4)O^2$, sont colorés en rouge écarlate ou en orangé, suivant la quantité d'eau de cristallisation qu'ils renferment. L'auteur a étudié les nitrophénates d'ammoniaque, de potasse, de baryte, de strontiane, de chaux et d'argent.

Dans la préparation de l'acide nitrophénique il reste dans la cornue un résidu qui renferme un nouvel acide cristallin possédant exacte-

(1) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, T. XVI, p. 11, et Nos 394 et 395. *Journal für pracktische Chemie*, T. LXXIII, p. 293, et T. LXXV, p. 257.

ment la même composition que l'acide nitrophénique, et que M. Fritzsche nomme *acide isonitrophénique*. On obtient facilement cet acide en modifiant quelque peu les proportions indiquées pour la préparation de l'acide nitrophénique. On dissout 4 p. d'hydrate de phényle dans 100 p. d'eau, et l'on ajoute 5 p. d'acide nitrique d'une densité de 1,51 et préalablement étendu de 20 p. d'eau. Après avoir distillé la moitié de cette liqueur on trouve les parois de la cornue revêtues d'une matière résineuse d'un brun foncé, et l'on obtient une liqueur dont il se sépare par le refroidissement des gouttes oléagineuses d'acide isonitrophénique. On filtre cette liqueur pendant qu'elle est encore chaude, et l'on épuise par l'eau bouillante la masse résineuse; les solutions filtrées étant réunies, on y ajoute de la soude caustique en excès, qui dissout d'abord l'acide isonitrophénique séparé et qui forme ensuite un précipité jaune cristallin d'isonitrophénate de soude. On laisse refroidir, on filtre, on lave le sel avec une petite quantité de soude caustique étendue, et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

Pour séparer l'acide isonitrophénique du sel de soude ainsi préparé, on dissout celui-ci dans l'eau à 40° et l'on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa couleur jaune. Par le refroidissement la liqueur se trouble et se remplit ensuite d'une masse d'aiguilles fines, qui constituent l'acide isonitrophénique. On le purifie en le dissolvant dans l'eau à 40°.

Ces aiguilles sont incolores et brillantes; elles sont très-solubles dans l'éther. Par l'évaporation lente de la solution éthérée on obtient des cristaux volumineux, d'un aspect gras, colorés en jaune rougeâtre, et qui paraissent constituer une modification dimorphe de l'acide cristallisé en aiguilles incolores. En redissolvant ces cristaux dans l'eau et en évaporant la solution, on obtient de nouveau des aiguilles incolores. Celles-ci se transforment dans la modification colorée par l'action de la lumière.

L'acide isonitrophénique, $C^{12}H^5(AzO^4)O^2$, entre en fusion à 110° lorsqu'on le chauffe à l'état sec; sous l'eau il fond déjà entre 40° et 50°. Chauffé au delà de son point de fusion il entre en ébullition et distille en grande partie sans altération. Il se volatilise déjà à une température inférieure à son point de fusion, en vertu de la tension que possède sa vapeur. Il est sans odeur; sa saveur est douceâtre et suivie d'un arrière-goût brûlant. Il colore la salive en jaune, comme l'acide nitrophénique. Il se dissout très-facilement dans l'alcool.

L'acide isonitrophénique forme deux espèces de sels : des sels neu-

tres et des sels acides; néanmoins on doit l'envisager comme un acide monobasique; car il ne donne qu'une seule espèce d'éther. Au surplus, en traitant les sels acides par l'éther, on peut leur enlever complétement le second équivalent d'acide.

L'auteur a étudié les isonitrophénates de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie et d'argent.

L'éther isonitrophénique préparé par double décomposition avec l'iodure d'éthyle et le sel d'argent, cristallise en prismes incolores très-solubles dans l'éther et doués d'une odeur aromatique.

Sur deux dérivés nouveaux de l'acide phénique, par M. P. GRIESS (1).

Acide dinitrochlorophénique. — Lorsqu'on traite l'acide phénique d'abord par le chlore (en ayant soin que la liqueur ne s'échauffe pas trop), et ensuite par trois fois son poids d'acide azotique, on obtient une masse rouge, huileuse, renfermant beaucoup d'*acide dinitrochlorophénique*. On lave à l'eau et on ajoute de l'ammoniaque aqueuse; il se forme ainsi une bouillie de cristaux, qu'on purifie par dissolution dans l'eau et par cristallisation.

Le nouvel acide peut être séparé, par l'acide nitrique étendu, de la solution chaude du sel ammoniacal : il se dépose en belles paillettes jaune clair. Il a pour formule $C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2O^2$.

Il est peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise, par refroidissement, en paillettes jaunes. L'alcool et l'éther en dissolvent davantage. Les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique peuvent en dissoudre une grande quantité à chaud. Il fond à 103°.

Les dinitrochlorophénates sont tous très-peu solubles dans l'eau, et se présentent en général en beaux cristaux. On a préparé les sels d'ammonium, de barium et d'argent. L'acide paraît se combiner avec l'oxyde de cuivre en plusieurs proportions.

En faisant digérer à une douce température l'acide dinitrochlorophénique, ou son sel d'ammoniaque, avec du sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient une liqueur rouge qui, filtrée et traitée par l'acide acétique, laisse cristalliser de l'acide *amidonitrochlorophénique*

$$C^{12}H^3Cl(AzH^2)(AzO^4)O^2.$$

Séchés à la température ordinaire, les cristaux de cet acide renferment un équivalent d'eau qu'ils perdent à 100°.

L'acide amidonitrochlorophénique n'est que peu soluble dans l'eau

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 286. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il se dissout aussi dans les acides sulfurique et chlorhydrique. L'acide azotique concentré chaud le décompose. Il fond vers 160°.

Ses sels alcalins sont facilement solubles dans l'eau; les sels qu'il forme avec les métaux pesants sont insolubles.

L'auteur a préparé les sels d'ammonium, de plomb et de barium.

En faisant passer un courant de gaz nitreux dans une solution alcoolique d'acide amidonitrochlorophénique, on le transforme en acide *diazonitrochlorophénique*.

$$\underbrace{C^{12}H^3Cl(AzH^2)(AzO^4)O^2}_{\text{acide amidonitrochlorophénique.}} + AzO^3 = \underbrace{C^{12}H^2ClAz^2(AzO^4)O^2}_{\text{acide diazonitrochlorophénique.}} + 3HO.$$

L'auteur envisage l'acide diazonitrochlorophénique comme de l'acide nitrochlorophénique $C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\AzO^4\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$ dans lequel deux atomes d'hydrogène seraient remplacés par deux atomes d'azote (1).

Dans les mêmes conditions, l'acide amidobenzoïque fournit un acide complexe renfermant un atome d'acide diazobenzoïque et un atome d'acide amidobenzoïque :

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^4Az^2O^4\\C^{14}H^5(AzH^2)O^4\end{matrix}\right\}$$

Sur l'alcool crésylique et sur quelques-unes de ses combinaisons,
par **M. L. DUCLOS** (2).

Il résulte des recherches de M. Fairlie que la créosote du goudron de houille renferme, indépendamment de l'hydrate de phényle, $C^{12}H^6O^2$, bouillant à 187°, un nouvel alcool, l'hydrate de crésyle, $C^{14}H^8O^2$. On peut l'isoler, en soumettant à la distillation fractionnée, la partie de

(1) Voici comment il faut envisager, selon moi, cette substitution : lorsque l'acide azoteux réagit sur l'acide amidonitrochlorophénique $C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\H\\(AzH^2)'\\(AzO^4)'\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$, il porte son action d'abord sur l'hydrogène du groupe $(AzH^2)'$; mais comme cet hydrogène ne suffit pas pour former de l'eau avec O^3, une molécule d'hydrogène du groupe phénique lui-même est enlevée à l'état d'eau; le résidu $(Az)'''$ de l'acide azoteux se substituant d'une part à H^2 du groupe $(AzH^2)'$ et à l'hydrogène H', il en résulte un groupe $\left(\begin{matrix}Az.Az^2/_3)'\\(Az^1/_3)'\end{matrix}\right\} = Az^2$, qui prend en réalité la place de 2 at. d'hydrogène. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 135. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Février 1859.

la créosote qui passe entre 200 et 220°. On obtient ainsi un liquide incolore bouillant à 203° et qui se convertit, au contact de l'acide nitrique froid en acide trinitrocrésylique, $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2$, produit nitrogéné correspondant à l'acide picrique.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore, l'hydrate de crésyle se convertit en chlorure de crésyle homologue avec le chlorure de phényle. Ces réactions, indiquées par M. Fairlie, démontrent l'homologie de l'hydrate de phényle et du produit qui l'accompagne dans la créosote.

M. Duclos a constaté la présence de l'alcool crésylique dans le goudron de bois. On distille ce produit et on recueille à part ce qui passe entre 150° et 220°. Pour séparer les hydrogènes carbonés du produit obtenu, on le traite par une solution moyennement concentrée de soude caustique, qui dissout les alcools. Après les avoir séparés de la lessive alcaline par l'acide sulfurique étendu, on répète le même traitement jusqu'à ce que le produit obtenu se dissolve complétement dans la soude en formant une solution limpide.

On le lave ensuite à l'eau, on le dessèche et on le soumet à la distillation fractionnée. Le liquide qui passe à 187° possède les caractères et la composition de l'alcool phénylique; le produit passant à 203° est doué de toutes les propriétés de l'alcool crésylique. Contrairement à l'assertion de Gerhardt, il se dissout dans l'ammoniaque presque aussi facilement que l'hydrate de phényle. Dans l'alcool et l'éther il se dissout en toutes proportions; du bois de pin qu'on en imprègne et qu'on mouille ensuite avec de l'acide chlorhydrique se colore en bleu à la lumière solaire. L'acide nitrique l'attaque vivement à froid et à chaud, et le convertit en une substance brune incristallisable. Le potassium et le sodium en dégagent de l'hydrogène à une douce chaleur, en formant une combinaison cristalline déliquescente. Dans l'acide sulfurique, l'hydrate de crésyle se dissout en produisant une coloration rouge et en formant de l'acide sulfocrésylique. A 60° la transformation est complète au bout de 24 heures; la masse se dissout alors entièrement dans l'eau. Saturée par le carbonate de plomb, cette solution fournit un sel de plomb soluble et se desséchant par l'évaporation en une masse amorphe. Le sulfocrésylate de plomb renferme $C^{14}H^7PbS^2O^8$. Le sel de baryte, $C^{14}H^7BaS^2O^8$, constitue, comme le précédent, une masse amorphe.

Acide mononitrocrésylique $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$. — Liquide oléagineux obtenu en chauffant à 60° ou 70° une solution aqueuse d'hydrate de crésyle et ajoutant de l'acide nitrique très-étendu.

Acide dinitrocrésylique $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$. — Huile jaune obtenue en

ajoutant de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau à une solution d'acide sulfocrésylique dans 5 à 6 fois son volume d'eau, et en portant la liqueur à l'ébullition après avoir séparé une substance résineuse qui se dépose d'abord.

Acide trinitrocrésylique. — M. Fairlie a obtenu cette combinaison en traitant l'alcool crésylique par l'acide nitrique concentré, à une basse température. Mais on réussit plus facilement à la préparer en chauffant une solution étendue d'acide sulfocrésylique avec une petite quantité d'acide nitrique, séparant par le filtre un corps résineux qui se forme d'abord, et traitant de nouveau la liqueur par l'acide nitrique. La combinaison qui se sépare ainsi se transforme par l'évaporation, au sein de la liqueur acide, en acide trinitrocrésylique. Par un lavage à l'eau on sépare l'acide oxalique formé en même temps. Pour purifier le produit obtenu, on le dissout dans l'alcool et on fait évaporer la solution alcoolique dans le vide.

L'acide trinitrocrésylique $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2$ se sépare de l'alcool en aiguilles jaunes. Il exige pour se dissoudre 449 p. d'eau à 20° et 123 p. d'eau bouillante. D'après Marchand, l'acide picrique se dissout dans 80 p. d'eau à 20° et dans 21 p. d'eau à 77°.

L'acide trinitrocrésylique se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther; la solution aqueuse, rougit le tournesol. La soie et la laine s'y teignent en jaune. Lorsqu'on chauffe les cristaux au-dessus de 100°, ils fondent en une huile jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A une température plus élevée, l'acide trinitrocrésylique se décompose en fusant comme l'acide picrique. Chauffé avec du chlorure de chaux ou avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il dégage l'odeur de la chloropicrine. Le trinitrocrésylate d'ammonium $C^{14}H^4(AzO^4)^3(AzH^4)O^2$ se présente sous la forme d'aiguilles jaunes plus solubles dans l'eau que dans l'alcool.

Le trinitrocrésylate de potasse $C^{14}H^4(AzO^4)^3KO^2$, préparé en saturant l'acide par le carbonate de potasse, constitue de petites aiguilles très-solubles qui détonent fortement lorsqu'on les chauffe.

Sur le monoacétate de glycol et sur la préparation du glycol, par M. ATKINSON (1).

On introduit dans une bouteille à eau de Seltz 60 gr. de bromure d'éthylène, 60 gr. d'acétate de potasse et 120 gr. d'alcool à 85°C, on

(1) *Philosophical Magazine*, décembre 1858, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 232. [Nouv. sér., T. XXXIII.]

bouche la bouteille hermétiquement et on l'expose pendant 2 jours à la température de l'eau bouillante.

Au bout de ce temps il s'est formé un abondant dépôt de bromure de potassium et un liquide incolore. Ce dernier, soumis à la distillation, passe de 80 à 185°C.

Au-dessous de 100° on ne recueille que de l'alcool, de l'éther acétique, de l'eau et une petite quantité de bromure d'éthylène non décomposé. Ce qui passe de 100 à 130° constitue principalement de l'acide acétique.

On recueille à part les portions qui distillent entre 130° et 180°, et entre 180° et 185°.

Le liquide qui passe entre 180° et 185° constitue le monoacétate de glycol (glycol monoacétique). Avant 180° il distille un mélange de monoacétate de glycol et d'acide acétique.

Le monoacétate de glycol constitue un liquide incolore, oléagineux, bouillant à 182°, plus dense que l'eau, miscible en toutes proportions à ce liquide ainsi qu'à l'alcool. La solution aqueuse est neutre. La potasse et la baryte décomposent très-rapidement cette combinaison en glycol et en acétate. Lorsqu'on la saponifie par la baryte caustique, la quantité d'acide acétique qui se sépare d'un équivalent de monoacétate de glycol répond exactement à un équivalent.

Dans la préparation du monoacétate de glycol on peut remplacer le bromure d'éthylène par la liqueur des Hollandais elle-même; mais, dans ce cas, la décomposition de l'acétate est beaucoup plus lente. Quoi qu'il en soit, la formation du glycol monoacétique s'accomplit en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + 2\left(\underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O}\right) + H^2O = KBr + \underset{\text{Glycol monoacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

Une partie de l'acide acétique mis en liberté forme de l'éther acétique avec l'alcool.

On a décomposé 25 gr. de monoacétate de glycol par une quantité équivalente d'hydrate de potasse pulvérisé et on a distillé le mélange au bout de 12 heures. On a obtenu ainsi du glycol bouillant à 193° et possédant d'ailleurs les propriétés indiquées par M. Wurtz (1).

(1) On peut simplifier cette opération en introduisant le mélange de bromure, d'acétate et d'alcool dans un grand ballon que l'on chauffe au bain-marie, après l'avoir mis en communication avec un réfrigérant de Liebig disposé de manière à permettre aux vapeurs d'alcool de refluer dans le ballon. L'opération est terminée au bout de quelques jours d'ébullition, ainsi que l'a constaté M. Maxwell

Action du chlorure de soufre sur les acétates, par **M. SCHLAGDENHAUFFEN** (1).

Le produit principal de la réaction du chlorure de soufre sur les acétates est l'acide acétique anhydre (2).

Sur l'acide œnantholsulfureux, par **M. D. MENDELEJEF** (3).

En ajoutant à une solution d'œnantholsulfite de sodium (bisulfite de sodium et d'œnanthol) du chlorure de barium, on obtient un précipité blanc, ainsi que l'a observé M. Bertagnini. Ce précipité constitue l'œnantholsulfite de barium $C^{14}H^{13}BaS^2O^6 + 2H^2O^2$. Lorsqu'on fait digérer ce sel pendant plusieurs jours avec une quantité équivalente d'acide sulfurique étendu, il se forme du sulfate de baryte, et il se dissout de l'acide œnantholsulfureux mêlé d'acide sulfurique. On reconnaît la présence de l'acide œnantholsulfureux dans la liqueur en y ajoutant un sel de soude. Il se forme aussitôt un précipité cristallin d'œnantholsulfite de sodium.

On peut préparer de l'acide œnantholsulfureux plus pur, en dirigeant un courant de gaz sulfureux dans un vase renfermant de l'eau et de l'œnanthol. Il se forme une combinaison selon l'équation

$$C^{14}H^{14}O^2 + S^2O^4 = C^{14}H^{14}S^2O^6.$$

L'acide œnantholsulfureux formé se dissout dans l'eau, dont il est impossible de le séparer. Mais il suffit d'ajouter cette solution à un sel de soude pour déterminer immédiatement la formation d'un précipité cristallin du sel de sodium.

L'acide œnantholsulfureux dissout les hydrates d'oxyde de zinc et de cuivre, déplace les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique des solutions des sels de soude correspondants, en formant la combinaison cristalline $C^{14}H^{13}NaS^2O^6 + 2H^2O^2$.

L'auteur regarde comme probable que toutes les aldéhydes des acides

Simpson dans mon laboratoire. Le procédé de M. Atkinson est d'ailleurs fort avantageux lorsqu'il s'agit de préparer le glycol. On ne peut pas l'appliquer avec le même avantage à la préparation du propylglycol. A. W.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 802. Avril 1859.

(2) Ce fait n'est pas nouveau. M. Heintz, qui a étudié en 1856 l'action du chlorure de soufre sur divers sels à acides organiques, a reconnu que dans cette circonstance les acides étaient mis en liberté à l'état anhydre. Voyez *Poggendorff's Annalen*, T. XCVIII, p. 458; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LI, p. 487. A. W.

(3) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, T. XVII, p. 350. — *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., IV, p. 162. Mars 1859.

monobasiques sont capables de former des acides analogues à l'acide œnantholsulfureux. Il a déjà obtenu l'acide benzalsulfureux avec l'aldéhyde benzoïque. Les combinaisons découvertes par M. Bertagnini ne sont autre chose que les sels alcalins de ces acides.

Sur la constitution chimique de l'acide lactique, par **M. H. KOLBE** (1).

L'auteur commence par émettre l'opinion, bien fondée selon nous, et déjà formulée par M. Cahours (*Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 32), que l'acide oxybenzoïque de M. Gerland est un acide analogue aux acides glycolique, lactique, leucique, et qu'il offre vis-à-vis de l'acide benzoïque des rapports analogues à ceux que les acides de la série lactique ont avec l'acide acétique et ses homologues. Il exprime ces rapports en admettant que les premiers acides à 6 équivalents d'oxygène dérivent des acides volatils à 4 équivalents d'oxygène, par la substitution d'un équivalent d'eau oxygénée à un équivalent d'hydrogène (2). Les formules suivantes expriment, selon lui, la constitution des acides appartenant à ces deux séries :

$$HO.(C^2H^3)C^2O^2,O \qquad HO.\left[C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\HO^2\end{matrix}\right.\right]C^2O^2,O$$

acide acétique. — acide oxyacétique (glycolique).

$$HO.(C^4H^5)C^2O^2,O \qquad HO.\left[C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right.\right]C^2O^2,O$$

acide propionique. — acide oxypropionique (lactique).

$$HO.(C^8H^5)C^2O^2,O \qquad HO.\left[C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right.\right]C^2O^2,O$$

acide benzoïque. — acide oxybenzoïque.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 257. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

(2) La substitution du groupe HO^2 ou $H\ddot{O}$ à un équivalent de chlore, et par conséquent aussi à un équivalent d'hydrogène, est un fait qui a fixé depuis longtemps l'attention des chimistes. (Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 121.) Les remarques de M. Kolbe à cet égard n'ont donc point le mérite de la nouveauté. Au reste les rapports qui existent entre les acides volatils $C^4H^4O^4$ et les acides de la série lactique ont été démontrés expérimentalement par MM. R. Hoffmann et Kekulé, qui ont réalisé la transformation de l'acide monochloracétique en acide glycolique. L'idée énoncée par M. Kolbe n'est pour ainsi dire qu'une manière de formuler ce fait, et il est à remarquer que la formule employée (substitution d'un équivalent *d'eau oxygénée* à un équivalent d'oxygène) peut soulever des objections. Nous envisageons le groupe $H\ddot{O}$ comme le résidu de $H^2\ddot{O}-H$. Le considérer comme de l'eau oxygénée toute formée est une hypothèse que rien ne justifie.

Au reste le mémoire de M. Kolbe touche à un grand nombre de points théoriques dont l'importance et l'actualité n'échapperont à personne, mais qui, selon nous, n'ont point été résolus par ce chimiste d'une manière satisfaisante. Comme nos propres opinions sont mises en cause dans la discussion, nous croyons devoir faire de notre réponse l'objet d'une communication spéciale. A. W.

Pour établir ces relations entre ces trois acides par voie expérimentale, l'auteur croit nécessaire de transformer les acides de la première série dans ceux de la seconde, de passer inversement des acides de la seconde série à ceux de la première. Il croit avoir obtenu de l'acide glycolique en électrolysant l'acide acétique additionné d'acide sulfurique. Cette nouvelle preuve des relations qui existent entre les acides acétique et glycolique serait intéressante; mais elle n'était pas nécessaire pour établir ces relations, parfaitement démontrées par M. Kekulé.

Quant à la formation inverse des acides volatils à 4 équivalents d'oxygène avec les acides de la série lactique, elle réussit facilement. En partant du composé $C^6H^4O^2Cl^2$ que M. Wurtz a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le lactate de chaux, M. Ulrich a préparé de l'acide propionique (1). L'acide propionique dérivant de l'acide lactique par une sorte de substitution inverse, il en résulte que le dernier acide ne renferme, comme le premier, que 6 équivalents de carbone. Nous ferons remarquer que ce point était parfaitement établi par les expériences de M. Wurtz. Ce chimiste a obtenu de l'acide lactique par l'oxydation du propylglycol, et a fait voir que le chlorure de lactyle, $C^6H^4O^2Cl^2$, qui dérive directement de l'acide lactique et qui peut le régénérer, ne renferme que 6 équivalents de carbone. C'est pour démontrer cette dernière proposition que M. Wurtz a pris la densité de vapeur de l'éther chlorolactique (chloropropionique) obtenu par l'action de l'alcool sur le chlorure de lactyle (2).

Contrairement à l'opinion énoncée par M. Wurtz, M. Kolbe admet que l'acide lactique $C^6H^6O^6$ est un acide monobasique. Il s'élève contre l'idée que cet acide se rattache au propylglycol par des liens analogues à ceux qui rattachent l'acide acétique à l'alcool. Étant monobasiques, les acides glycolique et lactique doivent dériver d'un alcool monoatomique. D'ailleurs on a tort de considérer les glycols comme des alcools. Les alcools sont les hydrates des oxydes de radicaux monoatomiques. Étendre cette notion à d'autres combinaisons c'est s'exposer à la perdre. Les glycols sont dépourvus d'ailleurs d'un caractère que possèdent les alcools, savoir, la faculté de se transformer en aldéhydes. Le glyoxal de M. Debus $C^4H^2O^4$, en supposant qu'il appartienne à la classe des aldéhydes, ne doit pas être considéré dans tous les cas comme l'aldéhyde du glycol.

Quoi qu'il en soit, les relations qui existent entre les acides acétique

(1) Nous analyserons le mémoire intéressant de M. Ulrich dans notre prochain numéro.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVI, p. 1228.

et oxyacétique (glycolique), propionique et oxypropionique (lactique), et leurs aldéhydes et alcools respectifs, sont exprimées, d'après l'auteur, par les formules suivantes :

$HO,C^4H^3O^3$	$C^4H^4O^2$	C^4H^5O,HO
acide acétique.	aldéhyde acétique.	alcool acétique (alcool).
$HO,C^4H^3O^5$	$C^4H^4O^4$	$C^4H^5O^3,HO$
acide glycolique.	aldéhyde oxyacétique (glycolique).	alcool oxyacétique (glycolique).
$HO,C^6H^5O^3$	$C^6H^6O^2$	C^6H^7O,HO
acide propionique.	aldéhyde propionique.	alcool propionique (propylalcool).
$HO,C^6H^5O^5$	$C^6H^6O^4$	$C^6H^7O^3,HO$
acide lactique.	aldéhyde oxypropionique (lactique).	alcool oxypropionique (lactique).

Ainsi les acides glycolique et lactique dériveraient d'alcools monoatomiques de la forme $C^4H^5O^3,HO$ et $C^6H^7O^3,HO$. On le voit, ces derniers composés seraient isomériques avec les glycols et avec les hydrates des peroxydes éthylique et propylique (Brodie). En ce qui concerne l'existence de ces alcools nous n'avons qu'une seule chose à répondre : Qu'on veuille bien nous les montrer.

Décomposition de l'oxalate de chaux par l'azotate d'argent, et quelques considérations sur les dissolvants, eu égard aux sels principalement, par **M. E. CHEVREUL** (1).

M. Chevreul, à qui la science est redevable de tant de méthodes ingénieuses d'analyse immédiate, avait décrit un procédé propre à trouver l'oxalate de chaux dans certains produits naturels; mais ce procédé était long, puisqu'il consistait à transformer ce sel, au moyen du carbonate de potasse, en carbonate de chaux et en oxalate de potasse, puis à réduire celui-ci en azotate de potasse et en oxalate de plomb; enfin à décomposer l'oxalate de plomb par l'acide sulfhydrique.

Un procédé plus simple consiste à convertir l'oxalate de chaux en azotate de chaux et en oxalate d'argent, au moyen de l'azotate d'argent neutre.

Pour une partie d'oxalate de chaux séché à 40° on emploie 2,07 parties d'azotate d'argent fondu et 20 parties d'eau. Une réaction d'une à trois heures, à une température voisine de 100°, suffit pour décomposer plusieurs grammes d'oxalate, et il ne faut que quelques minutes de trituration si l'on opère sur des centigrammes de matière.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 713. Avril 1850.

M. Chevreul, conformément aux considérations qu'il a émises dans ses *Principes de mécanique chimique* (1), pense que dans la décomposition de l'oxalate de chaux l'affinité de l'eau pour l'azotate de chaux, qui est supérieure à celle qu'elle a pour l'azotate d'argent, intervient dans la transformation d'un sel aussi insoluble que l'est l'oxalate de chaux, en oxalate d'argent et en azotate de chaux.

Action de l'hydrate de potasse sur le glycérate de potasse,

par **M. Henri DEBUS** (2).

M. Debus a fait voir, dans un précédent travail (3), que plusieurs glyoxylates sont transformés par l'hydrate de potasse et l'hydrate de chaux en oxalates ou glycolates et en eau.

Cette réaction donnait lieu de supposer que le glycérate de potasse subirait une décomposition analogue dans les mêmes circonstances, et fournirait du lactate et du malonate de potasse, en vertu de l'équation :

$$2(C^3H^5KO^4) + KHO = (C^3H^2K^2O^4) + C^3H^5KO^3 + 2H^2O \text{ (4).}$$

L'action n'a lieu qu'en employant des liquides très-concentrés, en dissolvant par exemple 25 grammes de glycérate de potasse et 25 grammes d'hydrate de potasse dans 50 grammes d'eau, et en évaporant dans une capsule d'argent jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur, acidulée par l'acide acétique, donne un précipité par l'acétate de plomb.

Ce précipité n'est autre chose que de l'oxalate de plomb. La liqueur renferme en outre du lactate de potasse, qu'on peut facilement transformer en lactate de zinc.

La formation de l'acide oxalique dans ces circonstances conduit M. Debus à supposer que le corps $C^3H^2O^4$ (acide malonique?), qui devrait se former d'après l'équation précédente, est décomposé, sous l'influence de l'hydrate de potasse, à la température élevée à laquelle se produit la réaction,

$$\underset{\text{malonate de potasse}}{C^3H^2K^2O^4} + KHO + H^2O = \underset{\text{oxalate de potasse}}{C^2K^2O^4} + \underset{\text{formiate de potasse}}{CHKO^2} + H^4.$$

M. Atkinson a d'ailleurs reconnu que la potasse en fusion dédouble le glycérate de potasse en acétate et formiate.

(1) *Traité de chimie*, par MM. Pelouze et Fremy. — On sait que M. Chevreul attribue la dissolution d'un corps à l'*affinité* du liquide dissolvant pour ce corps.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 227. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Février 1859.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. C, p. 8 et 13.

(4) H = 1, C = 12, O = 16.

Sur un composé de dibromallylammoniaque et de chlorure de mercure, par **M. MAXWELL SIMPSON** (1).

Dans un travail relatif à l'action de l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle, M. Simpson a annoncé sommairement la formation d'un composé de chlorure de mercure avec la dibromallylammoniaque; il a depuis étudié ce corps, et en fait connaître aujourd'hui les propriétés.

En mêlant des solutions alcooliques de dibromallylammoniaque et de chlorure de mercure, ce dernier restant en excès, on obtient ce corps sous la forme d'un précipité volumineux. On enlève l'excès de chlorure de mercure en lavant avec de l'eau, dans laquelle le nouveau corps est insoluble.

Soumis à l'analyse, il donne des nombres qui conduisent à l'une des deux formules

$$2(HgCl) + Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad HgCl + Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ Hg \end{matrix}\right\}HCl.$$

Ce corps est très-légèrement soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose en formant un composé de couleur pourpre. Il est soluble dans l'alcool, qui le laisse ensuite déposer sous forme de longues aiguilles. Il se dissout aussi dans les acides chlorhydrique et nitrique étendus. La solution chlorhydrique donne par la potasse un précipité blanc qui jaunit peu à peu.

Recherches sur les bases phosphorées, par **M. HOFMANN** (2).

Action du dibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine. — A la température ordinaire, ces deux corps n'agissent que lentement l'un sur l'autre; mais en chauffant doucement le mélange il se manifeste une réaction des plus vives, et le liquide ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline d'une blancheur remarquable.

La composition de cette matière est souvent assez compliquée; mais elle contient toujours en proportions variables deux produits principaux, dont les formules sont $C^{16}H^{19}PBr^2$ et $C^{28}H^{34}P^2Br^2$; le premier est un composé monoatomique, l'autre est un composé diatomique; leur production s'explique par les équations suivantes :

$$(C^4H^5)^3P + C^4H^4Br^2 = C^{16}H^{19}PBr^2 = [(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Br$$
$$2[(C^4H^5)^3P] + C^4H^4Br^2 = C^{28}H^{34}P^2Br^2 = [C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]''Br^2.$$

(1) *Philosophical Magazine*, vol. XVII, p. 194. Mars 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 787. Avril 1859.

Par conséquent le dibromure d'éthylène peut fixer ou une ou deux molécules de triéthylphosphine et donner naissance, dans le premier cas, à un sel monoatomique correspondant à deux molécules de chlorure d'ammonium, et dans le second à un sel diatomique correspondant à 2 molécules de chlorure d'ammonium.

Sel monoatomique. — Il s'obtient en assez grande quantité quand on emploie un excès de dibromure. Après trois ou quatre cristallisations dans l'alcool absolu, il est pur et se présente sous forme d'octaèdres magnifiques très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, et insolubles dans l'éther.

Les sels d'argent ne mettent en évidence que la moitié du brome dans le nouveau bromure. Ainsi le chlorure d'argent transforme ce bromure en chlorure correspondant :

$$C^{16}H^{19}PBrCl = [(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Cl.$$

Ce chlorure fournit, avec le chlorure de platine, un sel double cristallisé en longs prismes, et dont voici la composition :

$$C^{16}H^{19}PBrCl,PtCl^2 = [(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Cl,PtCl^2.$$

Soumis à l'action de l'oxyde d'argent, ce bromure perd tout le brome qu'il contient et fournit une solution caustique contenant une base :

$$C^{16}H^{21}PO^4 = \left[(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)P\right]O^2$$
$$H$$

La nature de cette matière a été fixée par l'analyse de l'iodure et du sel platinique.

Le premier est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; on le précipite de sa dissolution alcoolique par l'éther, où il est insoluble : ce sont des prismes microscopiques qui renferment :

$$C^{16}H^{20}PO^2I = [(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)P]I$$

Le sel platinique cristallise en grands octaèdres de couleur orangée foncée, dont voici la formule :

$$C^{16}H^{20}PO^2Cl,PtCl^2 = [(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)P]Cl,PtCl^2.$$

Sel diatomique. — Les eaux mères alcooliques du bromure monoatomique renferment généralement une quantité assez notable de la combinaison diatomique. Mais le procédé le plus convenable pour préparer cette combinaison consiste à traiter le bromure monoatomique par un excès de triéthylphosphine

$$C^{16}H^{19}PBr^2 + C^{12}H^{15}P = C^{28}H^{34}P^2Br^2.$$

Le bromure monoatomique fixe donc simplement une molécule additionnelle de triéthylphosphine et se transforme en un véritable dibromure de diphosphonium :

$$C^{28}H^{34}P^2Br^2 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]''Br^2.$$

Soumis à l'action des sels d'argent, celui-ci perd tout son brome, en produisant les combinaisons diatomiques correspondantes, en général cristallisables.

Avec l'oxyde d'argent on obtient la base libre, qui est très-soluble, très-caustique et très-stable; elle renferme :

$$C^{28}H^{36}P^2O^4 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]''\left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

elle correspond par conséquent à deux molécules d'eau.

Le biiodure de cette série en constitue le produit caractéristique; il s'obtient en saturant la base par l'acide iodhydrique, et il cristallise en longues aiguilles. Moyennement soluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Sa formule est :

$$C^{28}H^{34}P^2I^2 = (C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]''I^2$$

Le sel de platine, qui est de couleur chamois pâle, est presque insoluble dans l'eau; mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, d'où il se dépose en prismes qui renferment :

$$C^{28}H^{34}P^2Cl^2,2PtCl^2 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]''Cl^2,2PtCl^2.$$

Le sel d'or est en aiguilles jaune d'or :

$$C^{28}H^{34}P^2Cl^2,2(AuCl^3) = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]''Cl^2,2AuCl^3.$$

Si l'on traite le bromure monoatomique $[(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Br$ par une base azotée correspondant à la triéthylphosphine, par la triméthylamine par exemple, une réaction assez vive se produit, et on obtient un composé correspondant au précédent, où la moitié du phosphore se trouve remplacée par de l'azote et où trois équivalents de méthyle se sont substitués à trois équivalents d'éthyle : c'est un dibromure de phosphammonium correspondant à 2 molécules de sel ammoniac.

$$[(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Br + (C^2H^3)^3Az = [(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)''PAz]''Br^2.$$

Il fournit par sa réaction sur l'oxyde d'argent une base caustique très-stable :

$$[(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)''PAz]''\left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

qui peut donner un biiodure et un bichlorure par l'action de l'acide iodhydrique et de l'acide chlorhydrique.

La triéthylamine donne avec le chlorure de platine le chlorure double :

$$[(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)^{\prime\prime}PAz]^{\prime\prime}Cl^2,2PtCl^2.$$

Ce sel se dépose en cristaux aciculés d'un jaune d'or.

M. Hofmann termine son important travail par un tableau qui permet de saisir les rapports qui existent entre le glycol de M. Wurtz et les corps nombreux que l'auteur a obtenus dans ses propres recherches. Voici ce tableau :

Glycol.	Éther bromhydrique intermédiaire.	Éther bromhydrique.
$\left.\begin{matrix}H\\(C^4H^4)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}H\\(C^4H^4)''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Br\end{matrix}$	$(C^4H^4)''\left\}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$
Base monoatomique.	**Bromure monoatomique.**	**Bromure diatomique.**
$\left.\begin{matrix}[P(C^4H^5)^3H]\\C^4H^4)''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}[P(C^4H^5)^3H]\\(C^4H^4)''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\Br\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}P(C^4H^5)^3\\P(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}(C^4H^4)''\left\}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$
Base diatomique.		**Bromure diatomique mixte.**
$\left.\begin{matrix}[P(C^4H^5)^3H]\\(C^4H^4)''\\[P(C^4H^5)^3H]\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\end{matrix}$		$\left.\begin{matrix}Az(C^2H^3)^3\\Ph(C^4H^5)^5\end{matrix}\right\}(C^4H^4)''\left\}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$

De l'action exercée sur les bases organiques par l'acide azotique et par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, par **M. MATHIESSEN** (1).

M. Riche a récemment montré que lorsqu'on soumet à l'action de l'acide nitreux les alcaloïdes secondaires et tertiaires, les radicaux de ceux-ci s'oxydent séparément, sans que les produits de leur oxydation se soudent entre eux; que l'éthylaniline, par exemple, soumise à cette réaction, fournit de l'alcool phénique $C^{12}H^6O^2$ et du nitrite d'éthyle C^4H^5O,AzO^3, en même temps qu'il se dégage de l'azote.

En faisant réagir sur les alcaloïdes du même ordre d'autres agents oxydants tels que l'acide azotique, ou un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, et en prenant la précaution de ne point prolonger l'action oxydante, M. Mathiessen a obtenu des résultats qui doivent être considérés comme constituant la phase précédant les faits observés par M. Riche. Dans ce cas, en effet, l'un seulement des radicaux s'oxyde, tandis que l'autre, prenant de l'hydrogène à l'eau qui intervient dans la réaction, se transforme en un nouvel alcaloïde plus hydrogéné, alcaloïde qui, si l'action eût été prolongée, se fût lui-même oxydé en donnant de l'éther nitreux. L'acide nitreux lui-même a, dans dans un cas, donné un résultat du même ordre.

(1) *Chemical Gazette*, n° 392, p. 78.

I. *Action de l'acide nitreux sur l'amylaniline.* — Une solution de nitrate d'amylaniline traitée pendant 12 heures à 100° par l'acide nitreux, donne de l'amylamine et de l'ammoniaque, mais en trop petites quantités pour être évaluées quantitativement.

II. *Action de l'acide nitrique sur l'amylaniline.* — L'amylaniline traitée par l'acide nitrique étendu (1 partie d'acide pour 2 parties d'eau) fournit une liqueur qui, débarrassée de l'acide nitrophénique formé et de l'amylamine en excès, traitée par l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et reprise par l'alcool, donne avec le chlorure de platine deux sels, l'un soluble et renfermant de l'amylamine, l'autre insoluble et formé par du chlorure de platine ammoniacal.

La formation de ces deux alcalis s'accomplit en vertu de deux réactions successives, que traduisent les équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + AzO^{5},HO = C^{12}H^{6}O^{2} + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + AzO^{5},HO.$$

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + AzO^{5},HO = C^{10}H^{12}O^{2} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + AzO^{5},HO.$$

L'action subséquente de l'acide azotique sur l'alcool phénique engendre l'acide nitrophénique.

III. *Action de l'acide nitrique sur l'éthylaniline.* — Traitée de la même façon, l'éthylaniline fournit du chloroplatinate d'éthylamine et du chloroplatinate d'ammoniaque.

IV. *Action de l'acide nitrique sur la diéthylaniline.* — La diéthylaniline soumise à l'action de l'acide nitrique fournit des résultats curieux. On peut en effet retirer des produits de la réaction trois sels de platine différents, qu'on isole par des précipitations et des dissolutions méthodiques dans l'alcool. Le premier est le sel d'éthylamine, le second celui de diéthylamine, le troisième celui d'ammoniaque.

Trois réactions successives expliquent ces résultats.

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + AzO^{5},HO = \left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}Az + C^{12}H^{6}O^{2} + AzO^{5},HO.$$

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + AzO^{5},HO = \left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + C^{4}H^{6}O^{2} + AzO^{5},HO.$$

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{2} + AzO^{5},HO = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + C^{4}H^{6}O^{2} + AzO^{5},HO.$$

L'acide nitrique libre transforme d'ailleurs l'alcool phénique et l'alcool vinique en acide nitrophénique et en nitrite d'éthyle.

V. *Action de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse sur l'aniline.* — L'orsqu'on dissout l'aniline dans un excès d'acide sulfurique, qu'on ajoute à la solution un peu de bioxyde de manganèse qu'on fait bouillir pendant 3 ou 4 minutes, qu'on sépare par la potasse l'aniline inattaquée et qu'on sature par l'acide chlorhydrique, on obtient un sel insoluble dans l'alcool qui n'est autre que du chlorhydrate d'ammoniaque.

VI. *Action de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse sur la diéthylaniline.* — En traitant de la même façon de la diéthylaniline, on obtient, comme avec l'acide nitrique, des sels d'éthylamine, de diéthylamine et d'ammoniaque. L'éthylamine est en très-petite quantité. D'ailleurs il ne se forme dans ce cas ni alcool phénique ni aucun de ses dérivés.

De ses expériences M. Mathiessen conclut que lorsqu'on soumet à des actions oxydantes les bases organiques en présence de l'eau, celle-ci est seule décomposée dans les premiers moments de la réaction, et son hydrogène se porte sur les alcaloïdes pour former des alcaloïdes nouveaux plus hydrogénés, et en dernier lieu de l'ammoniaque (1).

Les expériences de M. Riche établissent d'ailleurs qu'en donnant à l'action oxydante toute son énergie, et la poussant jusqu'à sa limite, on obtient, dans le cas où l'on traite les alcaloïdes secondaires ou tertiaires, de l'éther nitreux, comme dans le cas où les alcaloïdes ordinaires sont soumis à cette action.

(1) Cette manière d'envisager les réactions ne nous paraît pas tout à fait correcte. Nous pensons en particulier que l'action de l'acide nitrique sur les alcaloïdes primaires, secondaires ou tertiaires peut être envisagée comme une suite de doubles décompositions, compliquées d'une réduction partielle. Ainsi, selon nous, l'action de l'acide nitrique sur l'amylaniline peut être représentée théoriquement par les équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} AzO^{4} \\ H \end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} AzO^{4} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\}O^{2}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}A + \left.\begin{matrix} AzO^{4} \\ H \end{matrix}\right\}O^{2} = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} AzO^{4} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}O^{2}$$

L'acide nitrophénique formé dans la première phase de la réaction est stable. Il n'en est pas de même du nitrate d'amyle, qui tend à se former dans la seconde et qui se réduit en nitrite soit sous l'influence de l'ammoniaque formée en même temps, soit par la destruction partielle d'un des groupes hydrocarbonés. Dans tous les cas il nous semble que cette manière de formuler ces réactions est plus rationnelle que celle qu'a adoptée l'auteur dans les équations qu'il donne, et où nous voyons figurer, dans les deux termes, la formule de l'acide nitrique non altéré. A. W.

Sur la solanine, par MM. ZWENGER et KIND (1).

Lorsqu'on fait bouillir la solanine avec un excès d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, après un certain temps la solution se trouble et il se sépare des cristaux, et quelquefois un dépot résineux qui cristallise aussi, après addition d'un peu d'eau. Les cristaux sont formés par la combinaison de l'acide employé avec une base nouvelle, la *solanidine*, dont les sels sont très-peu solubles dans l'eau, et facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La solanidine est séparée de ses sels par l'ammoniaque et présente tous les caractères d'une base énergique. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa saveur est amère; elle neutralise les acides, et forme avec le chlorure de platine un sel cristallisable. Lorsqu'on la chauffe avec précaution elle se volatilise presque sans décomposition et se sublime en beaux cristaux. L'acide sulfurique lui communique après quelque temps une coloration rouge intense.

En même temps que la solanidine il se forme, par le dédoublement de la solanine, un sucre qu'on peut obtenir cristallisé et possédant tous les caractères physiques et chimiques du glucose.

La solanine est donc une glucoside; c'est le premier alcaloïde qui rentre dans cette classe de composés.

Note sur les alcaloïdes cinchoniques, par M. HERAPATH (2).

M. Herapath a démontré (3) qu'en traitant par l'iode les sulfates des alcaloïdes cinchoniques on obtient des composés à formule très-complexe, et remarquables par des propriétés polarisantes identiques à celles de la tourmaline. Ces composés ont été désignés sous le nom d'iodosulfates.

Dans le cours de ce travail il avait trouvé à la quinidine qu'il désigne sous le nom de quinidine β, un pouvoir rotatoire différent de celui assigné par M. Pasteur à cet alcaloïde. Il a été depuis amené à penser que cette quinidine renfermait, à l'état de mélange, quelque alcaloïde faiblement dextrogyre et plus soluble. En effet, après l'avoir purifiée par plusieurs recristallisations dans l'alcool, il lui a trouvé le pouvoir rotatoire qui lui appartient réellement. Il a reconnu en outre que l'al-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 245. [Nouv. sér., T. XXXIII. Février 1859.

(2) *Philosophical Magazine*, vol. XVII, p. 218, n° 113. Mars 1859.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 39.

caloïde faiblement dextrogyre accompagnant la quinidine était la quinicine.

La quinidine β avait fourni à M. Herapath un iodosulfate différent de celui que donne la quinidine préparée par la méthode de M. Pasteur. On trouve la cause de cette différence, que rend inexplicable l'identité qui vient d'être établie, dans ce fait que la quinidine donne normalement deux iodosulfates différents.

1° Lorsqu'une solution étendue de bisulfate de quinidine est mêlée avec le tiers ou le quart de son volume d'alcool, qu'on élève la température à 150° ou 160° Fahr. (65 — 70° C.), et qu'on traite par la teinture d'iode en petites quantités, on produit l'iodosulfate rouge, qu'on peut considérer comme caractéristique de la quinidine.

2° Mais lorsqu'on traite par la teinture d'iode même en grande proportion le sulfate acide de quinidine en solution concentrée et étendue de 30 à 40 fois son volume d'alcool rectifié, à une température un peu au-dessous de 120° Fahr. (49° C.), on obtient un sel optique de quinidine tout à fait analogue au sel de quinine correspondant. Il se dépose de cette solution concentrée en longs prismes aciculaires lancéolés; ces prismes ont une grande tendance à se superposer hémitropiquement, de telle façon qu'on rencontre souvent deux plaques qui se recouvrent l'une l'autre parallèlement, et qui empêchent complétement le passage de la lumière dans les parties où elles se recouvrent ainsi, tandis qu'elles laissent passer une teinte olive ou vert jaunâtre lorsqu'elles sont séparées. Cette disposition particulière est très-remarquable; elle ne se présente jamais d'elle-même dans le sel de quinine.

Ce nouveau sel de quinidine présente d'ailleurs, quant à ses propriétés optiques, une grande analogie avec le sel de quinine. Dans un liquide, ou en contact avec un verre, il offre par réflexion une teinte d'un vert bleu métallique; posé sur du papier il possède une couleur olive brunâtre, et perd toute apparence de réflexion métallique. La teinte transmise, polarisée parallèlement à l'axe, est d'un jaune brunâtre, même en lames minces; cette teinte tire au brun dans les lames épaisses.

Le sel dont il s'agit n'a pas encore été analysé; mais l'auteur pense qu'il renferme, comme les sels correspondants, 2 équivalents d'acide sulfurique et 3 équivalents d'iode.

Nouveaux faits relatifs à la fermentation alcoolique; cellulose et matières grasses de la levûre constituées aux dépens du sucre, par M. PASTEUR (1). (Lettre à M. Dumas.)

Nous donnons textuellement le travail de M. Pasteur :

« Je prends deux poids égaux d'une même levûre; je détermine la quantité totale de matière hydrocarbonée que renferme l'une des portions. Je fais de même pour l'autre, mais seulement après l'avoir mise à fermenter avec un poids de sucre convenable, dans les rapports ordinaires de la fermentation alcoolique. Le résultat est celui-ci : le poids total de cellulose est sensiblement plus considérable après qu'avant la fermentation. Voici une expérience :

« 2gr,626 de levûre brute, renfermant 0gr,532 de matière hydrocarbonée, transformable en sucre fermentescible, ont donné, après avoir dédoublé 100 grammes de sucre, 0gr,918 d'une pareille substance.

« L'excès, qui est variable avec les proportions des matières dont on se sert, est ici de 0gr,386 pour une fermentation de 100 grammes de sucre.

« En conséquence il est prouvé que, dans la fermentation alcoolique ordinaire, une partie du sucre se fixe sur la levûre sous forme de matière hydrocarbonée. Tout le monde devait être porté à croire qu'il en était ainsi; mais aucune expérience, même éloignée, ne l'avait établi, sinon celles que j'ai publiées sur la multiplication de la levûre dans un milieu formé uniquement de sucre, d'ammoniaque et de phosphates.

« En rapprochant ces dernières expériences de celles que je viens de vous faire connaître, il est permis de conclure que toute la cellulose de la levûre a pour origine le sucre, quelles que soient les conditions de la fermentation. Ainsi, de même que dans la germination, nous voyons le sucre fournir la cellulose des organes en voie de formation, de même la partie ligneuse des cellules de levûre se constitue avec du sucre, dont elles transforment la plus grande partie en divers produits corrélativement à l'élaboration de leurs nouveaux tissus.

« N'est-il pas très-curieux, lorsque l'on considère la grande analogie de composition des cellules de levûre et des cellules de tous les jeunes organes des plantes, de voir que les cellules de levûre peuvent se former entièrement avec du sucre, de l'ammoniaque et des phosphates, trois sortes de matériaux que l'on trouve dans toutes les séves des plantes?

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 735. Avril 1859.

« J'ai cru devoir insister sur ces faits et ces rapprochements, parce qu'ils tendent à nous convaincre de plus en plus de l'analogie offerte par les plus jeunes cellules des plantes avec les cellules de levûre, et à faire croire à l'existence dans ces dernières d'une fonction physiologique déterminée. Le résultat suivant vient encore à l'appui de ces considérations.

« Vous savez que depuis longtemps on a constaté la présence de matières grasses dans la levûre. Chacun pense qu'elles sont empruntées aux substances grasses de l'orge ou des autres corps qui servent à préparer la levûre. Les jeunes cellules des plantes renferment aussi des matières grasses. Or j'ai reconnu, par une expérience directe très-facile à reproduire, que pendant la fermentation la levûre forme elle-même sa graisse à l'aide des éléments du sucre. Je mêle à de l'eau sucrée à plusieurs reprises par l'alcool et l'éther; à la solution mixte j'ajoute, comme semence, une quantité pour ainsi dire impondérable de globules de levûre frais. Ils se multiplient; le sucre fermente, et j'arrive de cette façon à préparer quelques grammes de levûre au moyen de substances ne contenant pas la plus petite quantité de matières grasses. Or je trouve que la levûre formée dans ces conditions renferme néanmoins plus de 1 pour 100 de son poids de corps gras. Ces derniers ne peuvent provenir que des éléments du sucre ou des éléments de la matière albuminoïde; mais j'ai constaté d'autre part que la levûre préparée avec du sucre, de l'ammoniaque et des phosphates, renferme également de la matière grasse. C'est donc aux éléments du sucre que la matière grasse de la levûre est empruntée. »

Remarques sur la fermentation alcoolique de la levûre de bière, par M. M. BERTHELOT (1).

M. Berthelot fait remarquer qu'il a établi (2) longtemps avant M. Pasteur que la levûre peut fermenter et fournir de l'alcool, et que cette fermentation peut s'accomplir en l'absence de toute matière sucrée.

Il ajoute :

« Quant à la présence dans la levûre d'un principe analogue au ligneux, rendue probable par les anciennes expériences de M. Thenard, elle a été établie par MM. Payen, Mulder et Schlossberger.

« Ce dernier savant a prouvé notamment qu'une portion de la levûre se change en sucre sous l'influence des acides étendus.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 691. Avril 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLIII, p. 238 (1856), et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. L, p. 368 (1857).

« Mes résultats et ceux de M. Pasteur ne sont donc sur ce point que la confirmation des résultats acquis. »

Note sur cette réclamation, par M. PASTEUR (1).

En réponse à la réclamation précédente, M. Pasteur commence par démontrer que les conditions où s'est placé M. Berthelot diffèrent notablement de celles qui ont présidé à ses propres expériences.

M. Berthelot a observé le fait brut de la formation d'un peu d'alcool (environ 1 centième du poids de la levûre) en abandonnant un mélange de craie et de levûre de bière pendant plusieurs semaines sous l'eau, à la température de 40°, dans des conditions d'altération et sans doute de putréfaction nullement spécifiées.

M. Pasteur a vu une fermentation alcoolique énergique se manifester dans les conditions suivantes : de la levûre étant mêlée non pas à une quantité de sucre qui puisse l'épuiser, mais à un poids de sucre proportionnellement faible, après que cette levûre aura dédoublé le sucre, son activité continuera, s'exerçant sur ses propres tissus avec une énergie et une rapidité extraordinaires, qui vont se ralentissant de plus en plus. Il se forme de l'alcool, mais ni levûre lactique, ni infusoires ; l'acide carbonique est pur, sans mélange d'hydrogène.

M. Pasteur se demande quel rapport il existe entre ces deux expériences ; bien plus, il cherche où est la nouveauté du résultat de M. Berthelot, alors que l'on sait, d'après M. Payen, que la levûre est formée de 29 parties de cellulose contre 62 de matières azotées, et qu'on trouve dans tous les ouvrages un procédé de Chaptal pour faire de l'alcool et du vinaigre, procédé qui consiste à abandonner pendant plusieurs jours un mélange de levûre, d'amidon et d'eau.

Recherches chimiques sur la cuticule, par M. FREMY (2).

Lorsqu'on maintient pendant vingt-quatre heures dans de l'eau bouillante le tissu utriculaire de la moelle, qui est tout à fait insoluble dans le réactif cupro-ammoniacal, ou qu'on le soumet pendant plusieurs heures à une torréfaction, en ne dépassant pas la température de 150°, il y devient entièrement soluble.

Si l'on analyse la cellulose avant et après ce changement de propriétés, on constate que la proportion et la disposition de la matière miné-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 737. Avril 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 667. Avril 1859.

rale n'ont pas subi d'altération et que la partie organique du tissu seule a été modifiée.

L'auteur en conclut qu'il existe plusieurs celluloses isomériques, et qu'on ne peut pas attribuer à la présence de substances étrangères dans la cellulose les différences que les réactifs indiquent lorsqu'on les met en contact avec les divers tissus celluleux; en conséquence il propose de réserver le nom de *cellulose* à la variété qui se dissout instantanément dans le nouveau réactif, et de désigner sous le nom de *paracellulose* cette autre variété qui ne se dissout que lorsqu'on l'a soumise aux influences précédemment indiquées. On sait que M. Ad. Brongniart a isolé, par la macération prolongée de diverses feuilles, une pellicule épidermique très-mince qu'il a désignée sous le nom de *cuticule*. M. Fremy l'obtient plus aisément de la façon suivante : on fait bouillir pendant une demi-heure l'épiderme de la feuille, s'il se sépare aisément, ou, dans le cas contraire, la feuille elle-même, avec de l'acide chlorhydrique étendu; on lave les membranes à grande eau et on les soumet à l'action du réactif cuivrique qui dissout la cellulose; ces membranes sont traitées ensuite successivement par l'eau, par l'acide chlorhydrique, qui enlève l'ammoniaque et l'oxyde de cuivre; par une dissolution étendue de potasse, qui dissout les matières albuminoïdes et pectiques; par l'alcool et l'éther, qui entraînent les corps gras.

L'examen microscopique montre que tout tissu utriculaire et fibreux a disparu; la matière offre l'aspect d'une membrane continue qui ne présente pas d'apparence d'organisation et qui conserve des ouvertures correspondantes aux stomates.

Par la méthode précédente l'auteur a pu isoler la cuticule des feuilles les plus variées, ainsi que celle qui recouvre les pétales des fleurs et les enveloppes des fruits.

La cuticule des pommiers, qui est très-facile à étudier, a été examinée avec plus de soin. Elle laisse par l'incinération 10 à 15 millièmes de cendres qui sont principalement calcaires; elle est insoluble dans les dissolvants neutres; elle n'est pas altérée par la potasse étendue, par l'ammoniaque, par le nouveau réactif cuivrique, par l'acide chlorhydrique bouillant, par les acides sulfurique et azotique employés à froid; elle possède une élasticité très-marquée lorsqu'elle est desséchée.

Soumise à l'analyse, elle a présenté la composition suivante :

Carbone	73,66
Hydrogène	11,37
Oxygène	14,97
	100,00

Cette composition, si différente de celle des tissus végétaux, place cette substance à côté des corps gras. En effet, sous l'influence de la chaleur, elle donne des acides gras; l'acide azotique bouillant l'attaque et produit les substances qu'il donne par sa réaction sur les corps gras, et notamment l'acide subérique, que l'on obtient aussi en attaquant le liége par l'acide azotique. La potasse concentrée et bouillante lui fait perdre son aspect membraneux et la saponifie complétement en fournissant un savon d'où l'on retire un acide liquide qui ne paraît pas identique avec l'acide oléique. Cette enveloppe végétale n'est pas un mélange de cellulose et de matière grasse; car s'il en était ainsi, une partie resterait à l'état membraneux après l'action de la potasse, tandis que tout est saponifié.

Les cellules épidermiques des végétaux sont donc recouvertes par une membrane ayant pour base un principe immédiat nouveau : M. Fremy propose de lui donner le nom de *cutine*.

Cette substance présente certaines analogies avec les corps gras, mais elle s'en éloigne par son insolubilité complète dans l'éther et par son aspect membraneux.

Différents états de la cellulose dans les plantes. — Épiderme des végétaux, par M. PAYEN (1).

L'auteur maintient que les différences remarquables que présente la cellulose dépendent principalement de l'agrégation de ses particules, de la présence et des proportions de matières minérales ou organiques qui se trouvent interposées entre les particules ou sont combinées avec elles.

Si dans certains cas on éprouve des difficultés considérables quand on veut opérer la dissolution de la cellulose, cela tient, d'après M. Payen, à la cause précédente, ou même quelquefois au défaut de contact entre le liquide et le tissu, par suite de l'interposition de l'air entre les fibres du végétal.

En effet, si l'on prend de la cellulose insoluble dans la liqueur cupro-ammoniacale, de la moelle d'æschynomene par exemple, et qu'on la soumette à un simple broyage à froid dans l'eau, les 45 centièmes du poids total deviennent solubles; cette proportion s'est élevée à 75 centièmes, après une dessiccation préalable à 110° dans le vide.

Des moyens plus simples réussissent également : on a éliminé l'air qui remplit les cellules, en maintenant dans le vide à froid, sous la

(1) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 772. Avril 1859.

machine pneumatique, la moelle plongée dans l'eau, puis, sans broyage, on a déterminé un contact plus intime et une plus grande hydratation en congelant le tissu gorgé de liquide. La substance, dégelée, a été agitée avec le réactif : elle a commencé immédiatement à se dissoudre, et en l'épuisant par des décantations successives, la proportion dissoute s'éleva aux 57 centièmes du produit total (1). Les 43 centièmes de matière insoluble contenaient 15,5 parties sur 100 de substances minérales.

La moelle végétale fut découpée sans aucune préparation en minces lanières, épaisses seulement de 1 à 3 millimètres. Agitée en cet état avec le liquide cupro-ammoniacal, une grande partie était dissoute au bout d'une heure; l'extraction de la portion soluble put se faire à mesure que la pénétration du liquide s'effectuait, en déplaçant l'air contenu dans les cellules : la proportion de cellulose dissoute fut de 51 pour 100 de la matière employée.

La partie dissoute est la cellulose libre, et ce qui est resté insoluble est la portion très-agrégée, très-cohérente, qui est incrustée de matières minérales.

Ce qui le prouve encore, c'est que la cellulose des fibres corticales dans le papier Berzelius et dans le papier de riz se dissout instantanément, tandis que la filasse extraite du lin tel qu'il est récolté, ou même lorsqu'il a subi un rouissage à l'eau tiède, résiste partiellement durant plus de six heures à l'action du nouveau réactif.

Il est impossible d'admettre que le froid d'une part, l'action du couteau d'une autre, aient suffi pour déterminer une modification isomérique, et il faut renoncer à admettre plusieurs celluloses isomériques tant qu'on n'aura pour les distinguer qu'un seul caractère, et un caractère aussi fugace que celui qu'on invoque.

Dans une deuxième partie, qui est une réponse à la publication de M. Frémy sur la cuticule, M. Payen rappelle qu'il a prouvé depuis longtemps que les parties périphériques des végétaux, épiderme, cuticule, sont injectées de matières grasses, azotées et minérales. Il faut observer en particulier que M. Mitscherlich (2), après avoir étudié la matière des cellules et des fibres, a reconnu que le liége, l'épiderme

(1) M. Fremy (dans son travail inséré aux *Comptes rendus*, même année, page 669) semble répondre d'avance à cette observation, en disant que l'excès d'ammoniaque qui se trouve dans la liqueur peut opérer à la longue la modification isomérique de la cellulose. A. R.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, T. LXXV, p. 305, et *Berichte der Berliner Academie*, mars 1850, p. 102; *Journ. de Pharmacie et de Chimie*, T. XIX. Février 1851.

des pommes de terre et la cuticule de l'*Aloe lingua* donnaient, par la réaction de l'acide azotique, les mêmes produits en quantités inégales (une série d'acides dont les derniers termes sont l'acide subérique et l'acide succinique), et qu'il a enfin constaté par l'analyse élémentaire que la composition de l'épiderme de la pomme de terre se rapproche beaucoup de celle du liége.

Sur la quercitrine comme principe colorant des fleurs,

par **M. F. ROCHLEDER** (1).

La quercitrine, découverte par M. Chevreul dans l'écorce du *Quercus tinctoria*, étudiée par M. Bolley, et plus récemment par M. Rigaud, existe dans quelques autres plantes. MM. Rochleder et Hlasiwetz l'ont retirée des bourgeons floraux du *Capparis spinosa*; M. Stein l'a rencontrée dans les bourgeons floraux non développés du *Sophora japonica*. M. Hlasiwetz a démontré l'identité de la quercitrine et de la rutine ou acide rutique, retiré par MM. Weiss, Kümmel et Borntraeger des feuilles du *Ruta graveolens*.

A ces quatre plantes renfermant de la quercitrine l'auteur en ajoute une nouvelle, le marronnier d'Inde (*Æsculus hippocastanum*). Il a principalement retiré la quercitrine des fleurs de cet arbre; mais elle existe aussi dans les marrons d'Inde mûrs. M. Fremy a signalé dans ces fruits l'existence de la saponine, d'une matière amère cristallisable et d'une matière colorante jaune. Cette dernière est identique avec la quercitrine. Les feuilles du marronnier d'Inde renferment également une petite quantité de quercitrine.

Sur la matière colorante jaune du Thuja occidentalis et sur l'acide tannique contenu dans cette plante, par **M. MAYWALDER** (2).

On prend les feuilles du *Thuja* réduites en petits fragments, on les fait bouillir avec l'alcool, on filtre le liquide; celui-ci, par le refroidissement, laisse déposer de la cire, que l'on sépare par une nouvelle filtration; on chauffe l'alcool au bain-marie, et on ajoute au résidu de l'eau, qui en sépare de la résine et de la cire; on traite par quelques gouttes d'une solution d'acétate de plomb, qui produisent un léger précipité et entraînent les impuretés; on filtre alors, et la liqueur jaune brunâtre ainsi obtenue est traitée par l'acétate de plomb neutre, qui y produit un précipité jaune qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à

(1) *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien, mathem. naturw. Klasse*, T. XXXIII, p. 365. — *Chemisches Centralblatt*, n. sér., IV, p. 162.

(2) *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien, mathem. naturw. Klasse*, T. XLIX, p. 10.

l'eau. On redissout ce précipité dans l'acide acétique, on filtre et on précipite par l'acétate basique de plomb; le beau précipité jaune ainsi obtenu est mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré; on sépare le sulfure de plomb par filtration, et la liqueur filtrée est évaporée dans le vide et laisse déposer, après quelques jours, une substance jaune cristallisée. Celle-ci, purifiée par plusieurs cristallisations successives dans l'eau additionnée d'alcool, se présente au microscope sous la forme de prismes à quatre faces.

Soumis à l'analyse ces cristaux ont fourni des nombres correspondant à la formule $C^{40}H^{22}O^{24}$; l'auteur a donné à cette substance le nom de *thujine*. Sa solution alcoolique donne avec différents sels métalliques des colorations et des précipités qui ne présentent pas un grand intérêt; mais sous l'influence des acides sulfurique ou chlorhydrique elle se dédouble en sucre et en une substance nouvelle que l'auteur nomme la *thujétine*.

Lorsqu'en effet on chauffe longtemps au bain-marie une solution alcoolique de thujine additionnée d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, elle verdit d'abord, jaunit, puis laisse déposer, au fur et à mesure que l'alcool s'évapore, une substance jaune, en même temps que le liquide se décolore. La liqueur renferme alors du sucre, qu'on en peut isoler; qui présente la composition du sucre de raisin, mais refuse de cristalliser. La substance jaune ainsi obtenue constitue la thujétine; sa composition correspond à la formule $C^{28}H^{14}O^{16}$; de telle sorte que la décomposition de la thujine se traduit par l'équation

$$C^{40}H^{22}O^{24} + 4HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{28}H^{14}O^{16}.$$

La thujétine, comme la thujine, donne des précipités et des colorations avec un certain nombre de sels métalliques. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau de baryte, qu'on sépare la baryte par l'acide sulfurique, la liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement de petites aiguilles qui, séchées dans le vide, correspondent à la formule $C^{28}H^{14}O^{13}$. Ce corps est acide, et l'auteur l'a nommé *acide thujétique*; il dérive de la thujétine, dont 3 équivalents d'eau ont été éliminés. Les quantités de cet acide obtenues par l'auteur ont été trop petites pour qu'il ait pu en faire l'étude complète.

L'acide thujétique se produit encore, en même temps que du sucre cristallisable, lorsqu'on fait bouillir la thujine elle-même avec de l'eau de baryte; il suffit, lorsque la réaction est complète, de précipiter par un courant d'acide carbonique la baryte en même temps que l'acide

thujétique. On reprend le précipité par l'acide acétique ; le carbonate de baryte se dissout, tandis que l'acide thujétique reste insoluble. L'exactitude de cette réaction a été établie par la mise en liberté et l'analyse de l'acide thujétique et du sucre.

On peut encore décomposer la thujine de telle façon qu'outre le sucre elle engendre une substance intermédiaire entre la thujétine et l'acide thujétique, contenant moins d'oxygène et d'hydrogène que la première, et plus que le second. Cette substance, que l'auteur désigne sous le nom de *thujigénine*, existe en petites quantités dans le *Thuja occidentalis*. On peut l'obtenir en précipitant par le sous-acétate de plomb le liquide jaune déjà précipité par l'acétate neutre de plomb. Le précipité, lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée, évaporée dans le vide, laisse déposer des flocons qui se séparent lorsque la liqueur est parvenue à un certain point de concentration. Ces flocons, qui au microscope apparaissent sous la forme de petites aiguilles, sont complétement insolubles dans l'eau. Soumis à l'analyse ils fournissent des nombres conduisant à la formule $C^{28}H^{12}O^{14}$. C'est ce corps qu'on nomme *thujigénine*.

On peut mettre en évidence la formation de la thujigénine au moyen de la thujine, en mélangeant une solution concentrée de ce corps avec de l'acide chlorhydrique, chauffant, arrêtant l'opération aussitôt que la liqueur commence à se troubler par suite de la formation de la thujétine, et refroidissant brusquement la liqueur. Le corps qui se dépose alors n'est autre que de la thujigénine. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$C^{40}H^{22}O^{24} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{28}H^{12}O^{14}.$$

Traitée par le chlorure d'acétyle, la thujigénine donne une masse résineuse dont la formule $C^{32}H^{14}O^{16}$ correspond à cette substance même, dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'acétyle. La thujigénine est l'homologue de l'aloïne retirée de l'aloès des Barbades, car on a

$$\underbrace{C^{34}H^{18}O^{14}}_{\text{aloïne}} = \underbrace{C^{28}H^{12}O^{14}}_{\text{thujigénine}} + C^{6}H^{6}.$$

En résumé la thujine peut, en s'assimilant de l'eau, se dédoubler en sucre et en trois produits différents : la thujétine $C^{28}H^{14}O^{16}$, la thujigénine $C^{28}H^{12}O^{14}$, et l'acide thujétique $C^{28}H^{11}O^{13}$ (1).

(1) Nous regardons comme probable que la composition de ce dernier corps est représentée par la formule $C^{28}H^{10}O^{12} + 2aq.$, et qu'à 100° il retient encore une certaine quantité d'eau. A. W.

M. Kawalier a examiné également l'acide tannique qui dans le *Thuja* accompagne la thujine et la thujigénine. Lorsque dans la préparation de la thujine on a séparé ce corps de ses eaux mères et qu'on évapore celles-ci jusqu'à siccité, on obtient un résidu qu'on reprend par un mélange d'alcool et d'éther; la solution, rapidement évaporée au bain-marie, laisse un dépôt acide qui, évaporé dans le vide et trituré, forme une poudre brunâtre pâle, soluble dans l'eau et astringente. Cette poudre, chauffée sur la lame de platine, brûle en laissant un charbon volumineux. Traitée par le perchlorure de fer, la solution se colore en un brun rouge foncé et laisse déposer un précipité par le repos. Cet acide présente toutes les réactions de l'acide pinitannique découvert par M. Kawalier dans les feuilles du *Pinus sylvestris*. Son analyse conduit à la formule $C^{14}H^{8}O^{8}$.

Comme l'acide pinitannique, cet acide, traité par les acides sulfurique et chlorhydrique, se dédouble en un produit rouge insoluble et en un corps amorphe soluble qui réduit les solutions de cuivre alcalines et présente une composition correspondant à la formule $C^{12}H^{9}O^{9}$ (?). Tout porte donc à considérer l'acide tannique du Thuja comme identique à l'acide pinitannique.

Indépendamment de ce dernier acide l'auteur a retiré des écorces du *Pinus sylvestris* deux autres acides, qu'il appelle cortipinitannique et tannicortipinique. Ce dernier, lorsqu'il est soumis à l'ébullition avec les acides muriatique ou sulfurique, se transforme en une substance rouge insoluble et donne en même temps une très-petite quantité de sucre.

CHIMIE MINÉRALE.

Expériences sur la cristallisation du soufre dans les dissolvants,

par M. E. MOYER (1).

On a introduit dans un ballon 15 grammes de soufre en canon pulvérisé et on l'a recouvert de 250 grammes d'essence de térébenthine; le tout a été porté à 158° et la liqueur divisée en deux parties.

La première fut versée dans un verre à pied qui était à 12° environ; par suite de ce refroidissement rapide il ne se produisit que des prismes analogues aux cristaux de fusion.

La deuxième partie fut refroidie dans le ballon même avec beaucoup de soin et d'une manière très-lente, et on obtint après le refroidissement complet une quantité considérable d'octaèdres et pas un seul prisme.

Cette expérience, répétée plusieurs fois dans des conditions différentes, a toujours fourni les mêmes résultats.

La dissolution qui n'avait donné que des octaèdres fut divisée en trois parties : *a*, *b*, *c*.

a. La première, chauffée pendant une demi-heure à 100°, puis refroidie brusquement, donna quelques petits cristaux prismatiques, qui paraissaient être en réalité des octaèdres allongés et qui disparurent bientôt; finalement il ne resta plus que des octaèdres bien caractérisés.

b. La deuxième partie, portée rapidement à 158°, fut maintenue ensuite à 100°; au bout d'un certain temps il se déposa à cette température des cristaux prismatiques analogues aux cristaux de fusion.

c. La troisième partie, chauffée à 158° et refroidie très-lentement, ne donna que des octaèdres.

Si l'on verse sur du soufre en poudre une quantité d'essence de térébenthine insuffisante pour le dissoudre, même à la température d'ébullition, et qu'on fixe le ballon dans un bain d'eau saturée de sel et tenue en ébullition, on voit peu à peu de longs prismes se former dans la liqueur, et bientôt le soufre presque tout entier est transformé.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 845. Avril 1859.

On voit que dans cette expérience on n'atteint pas le point de fusion du soufre, qui est de 108°.

Répétée dans l'eau bouillante, la même expérience n'a donné que des résultats inappréciables.

Sur les bromures et les iodures définis de bismuth, d'antimoine et d'arsenic, par **M. J. NICKLÈS** (1).

Pour préparer ces composés on fait réagir, d'après l'auteur, le brome ou l'iode sur le métal, en présence d'un liquide qui soit à la fois un dissolvant pour le métalloïde et pour le composé qu'il s'agit d'obtenir.

Le bromure de bismuth se prépare en projetant le métal en poudre dans l'éther anhydre contenant son volume de brome. On emploie pour le bromure d'arsenic ou d'antimoine du brome étendu de sulfure de carbone; il en est de même pour les iodures d'arsenic et d'antimoine, qui sont tous deux solubles et cristallisables dans le sulfure de carbone.

Les trois bromures de bismuth Br^3Bi, d'arsenic Br^3As et d'antimoine Br^3Sb, sont très-altérables par l'eau, et dans le cas où le dissolvant en contient une trace, on obtient un dépôt blanc d'oxybromure. Ces bromures sont fusibles à une température peu élevée et déliquescents.

Le premier cristallise dans le vide en beaux prismes qui ressemblent à ceux du bromure d'arsenic; le bromure d'antimoine se présente en octaèdres rhomboïdaux, parfois modifiés par des faces terminales; ils constituent alors des prismes aplatis de 69 degrés terminés par des pointements de 80 degrés; l'angle de deux faces contiguës de l'octaèdre est de 181 degrés.

L'iodure d'arsenic I^3As et l'iodure d'antimoine I^3Sb sont inaltérables à l'air : ils sont isomorphes. Ils constituent de belles lames rouges appartenant au système rhomboédrique; elles dérivent d'une double pyramide à six faces dont les sommets sont modifiés par une face terminale. Le plus souvent cette face prend un tel développement que le cristal affecte la forme d'une table hexagonale; les deux pyramides se coupent par leur base sous un angle de 133°,60'; elles forment avec la face terminale un angle de 120 degrés. A côté de ces faces principales, on rencontre souvent des facettes secondaires paraissant appartenir à des formes hémiédriques (2).

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 837. Avril 1850.

(2) M. Wallace (*Philosophical Magazine*, avril 1859) vient d'obtenir par voie sèche ces bromures et ces iodures cristallisés.

Ces corps peuvent former des bromures et des iodures doubles avec les bromures et les iodures métalliques. Ainsi il suffit de chauffer le bromure de bismuth sirupeux avec du bromure d'ammonium pour qu'il se dépose par refroidissement de belles lamelles jaunes de bromure double. Ces bromosels se décomposent avec facilité en présence de l'eau.

Recherches sur les azotates de fer, par M. SCHEURER-KESTNER (1).

Nous avons déjà rendu compte succinctement du travail de M. Scheurer-Kestner sur les azotates de sesquioxyde de fer (2). Le mémoire complet de l'auteur a été publié depuis dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Nous avons indiqué dans quelles conditions déterminées il faut opérer, suivant M.Scheurer, pour obtenir le composé cristallisé

$$Fe^2O^3\ 3AzO^5 + 18HO.$$

La méthode généralement indiquée ne produit au contraire que des sels basiques.

Lorsqu'on dissout le fer dans l'acide azotique à saturation, on obtient toujours de l'azotate de sesquioxyde de fer basique; la basicité dépend du degré de concentration de l'acide.

Grouvelle avait déjà signalé le précipité formé par l'ébullition d'un azotate de fer qu'il supposait neutre, et qui était en réalité tribasique.

La série des azotates de sesquioxyde de fer se trouve complétée par les recherches de M. Scheurer : tous les termes de cette série, sauf un, ont leurs correspondants dans la série des sulfates de sesquioxyde de fer.

On a en effet :

sulfates de fer.	azotates de fer.
$Fe^2O^3,3SO^3$	$Fe^2O^3,3AzO^5$
$Fe^2O^3,2SO^3$	$Fe^2O^3,2AzO^5$
Fe^2O^3,SO^3	Fe^2O^3,AzO^5
$2Fe^2O^3,SO^3$	$2Fe^2O^3,AzO^5$
$3Fe^2O^3,SO^3$	$3Fe^2O^3,AzO^5$
	$4Fe^2O^3,AzO^5$

Nouveau procédé pour la préparation du peroxyde de plomb, par M. R. BOETTGER (3).

On fait bouillir dans une capsule de l'acétate de plomb en poudre

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 331.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 168.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 235. 1859. N° 4.

fine, avec un excès d'une solution filtrée de chlorure de chaux, jusqu'à ce que les vapeurs qui se dégagent ne répandent plus l'odeur du chlore. On s'assure par l'hydrogène sulfuré si tout le plomb est précipité à l'état de peroxyde; dans le cas contraire, on ajoute encore une certaine quantité de la solution de chlorure de chaux. On filtre et on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de chaux.

Le même traitement donne, avec du chlorure de manganèse, du peroxyde de manganèse pur. Avec l'acétate de manganèse, on obtient du peroxyde de manganèse; mais, en même temps, du permanganate de chaux, qui colore la liqueur en pourpre.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Analyse de la météorite de Montrejeau (1), par **M. E. P. HARRIS** (2).

L'analyse de M. Harris s'accorde très-bien avec celles publiées, il y a quelque temps déjà, par MM. Filhol et Leymerie, et par MM. Chancel et Moitessier.

La partie magnétique, séparée au barreau aimanté, formait 8,41 % de la masse totale; elle renfermait :

Fer	84,71
Nickel	12,11
Cobalt	0,72
Manganèse	0,50
Soufre	2,14
Phosphore	traces
	100,18

Deux analyses de la partie non magnétique, faites l'une par fusion avec les carbonates alcalins, l'autre par l'acide fluorhydrique, ont donné :

Silice	42,00
Magnésie	27,39
Protoxyde de fer	19,65
Alumine	2,46
A reporter	91,50

(1) Et non pas Montrejean, comme on l'a écrit par erreur.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 181. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

Report	91,50
Protoxyde de manganèse	0,33
Oxyde de chrome	0,83
Soude	1,23
Potasse	0,20
Fer	2,74
Soufre	2,09
Cuivre et étain	0,26
Nickel	traces
	99,18

L'acide chlorhydrique a décomposé la météorite en

41,30 de silicates indécomposables,
52,74 de silicates décomposables,
1,13 de fer chromé
et 4,83 de pyrite magnétique.

Les silicates décomposables étaient composés de :

Silice	38,25
Magnésie	32,48
Protoxyde de fer	28,90
Protoxyde de manganèse	0,37
	100,00

Cette portion était donc formée de péridot ferro-magnésien.

Les silicates indécomposables renfermaient :

Silice	52,90
Protoxyde de fer	10,00
Magnésie	24,82
Alumine	5,96
Soude	2,98
Potasse	0,48
Protoxyde de manganèse	0,31
	97,45

On peut considérer ces nombres comme répondant à un mélange de 20,12 % de feldspath labrador et de 77,33 de pyroxène.

En réunissant toutes ces analyses, M. Harris pense pouvoir établir ainsi qu'il suit la composition de l'aérolithe de Montrejeau :

Fer renfermant du nickel et du cobalt	8,00
Pyrite magnétique	4,83
Fer chromé	1,03
Péridot	48,31
Feldspath labrador	7,79
Pyroxène	30,04
	100,00

Sur quelques minerais de bismuth et sur un oxysulfure de ce métal, par M. R. HERMANN (1).

1. On trouve dans l'Altaï, dans la mine de Sawodinsk, un minéral compacte d'un gris bleuâtre métallique, ayant un clivage très-facile, d'une densité de 6,60 et une dureté de 2. Il est accompagné d'argent telluré. Après avoir été débarrassé par l'action d'un acide faible d'une petite quantité d'hydrocarbonate de bismuth qui se trouvait dans l'intervalle des lames cristallisées, ce minéral a donné à l'analyse :

		Rapports.
Bismuth	91,26	3,88
Soufre	3,53	1
Oxygène	5,21	2,95
	100,00	

Ces nombres conduisent à la formule $\cancel{B}iS\,\cancel{B}iO^3$.

M. Hermann propose pour cet oxysulfure de bismuth, dont on ne connaît pas encore d'analogue, le nom de *karélinite*.

En fondant ensemble au rouge sombre de l'oxyde de bismuth et du soufre, il a obtenu un autre oxysulfure sous forme d'une masse grise, à éclat faiblement métallique, prenant le poli au brunissoir, et possédant une densité de 6,31. Il attribue à ce composé la formule

$$2BiS,\cancel{B}iO^3 + 2\cancel{B}iS^3,\cancel{B}iO^3$$

d'après les quantités de matières employées pour la synthèse et la quantité d'acide sulfureux dégagée.

2. *Rezbanyte*. L'auteur désigne ainsi un minéral qu'il a reçu sous le nom d'argent telluré de Rezbanya, et dont l'analyse a donné :

		Rapports.
Bismuth	38,38	3,38
Cuivre	4,22	
Argent	1,93	4,05
Plomb	36,01	
Soufre	11,93	7
Oxygène	7,14	8,37
	99,61	

En regardant l'oxygène comme appartenant à du sulfate de plomb, on peut exprimer ces rapports par la formule

$$2\left[\begin{matrix}\cancel{Cu}\\Pb\end{matrix}\Big\}S\right],3BiS + 2PbOSO^3.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 448, 1858, nos 23 et 24.

La rezbanyte se présente sous forme d'une masse d'un aspect métallique, d'une couleur gris bleuâtre à cassure compacte. Dureté 2,5; densité, 6,21. La surface en est recouverte d'un mélange de sulfate de plomb et de bismuth oxydé.

3. L'analyse du *nadelerz* de Beresowsk a donné :

		Rapports.
Bismuth	34,87	1,90
Plomb	36,31	
Cuivre	10,97	3,08
Nickel	0,36	
Soufre	16,50	6
Or (mélangé)	0,09	
	99,10	

Ces nombres s'accordent avec la formule proposée par M. Frick :

$$3\left[\begin{matrix}Cu\\Pb\end{matrix}\right\}S\Big],BiS^3.$$

Notices minéralogiques, par **M. G. J. BRUSH** (1).

Giesékite (?). On trouve dans un calcaire cristallin de Diana, comté de Lewis, N. Y., avec du pyroxène brun et de la pyrite magnétique, un minéral vert en prismes hexagonaux basés. Parmi ces cristaux, les uns sont clivables suivant les faces du prisme; les autres ne présentent qu'une cassure résineuse. Densité 2,736 à 2,75; dureté 3 à 3,5. Ils sont translucides sur les bords, fusibles au chalumeau en un émail blanc, décomposables par les acides.

Malgré ces différences de caractères physiques ils présentent une composition à peu près constante, et qui conduit à les envisager comme des pseudomorphoses analogues à la giesekite, à la liebénérite ou à la pinite.

Analyses : I. Fragment sans clivages; densité 2,75. II. Fragment nettement clivable; densité 2,749.

	I.	II.
Silice	45,55	45,75
Alumine	31,62	31,25
Protoxyde de fer	0,88	1,05
Chaux	2,42	1,96
Magnésie	3,38	3,59
Soude	1,06	0,67
Potasse	8,11	8,47
Eau	7,32	6,58
Carbonate de chaux	0,42	0,56
	100,76	99,88

(1) *Silliman's American Journal of Science* (2), XXVI, n° 76, p. 64. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 453, 1858, n°s 23 et 24.

Ces nombres conduisent aux rapports $6RO,7Al^2O^3,9HO,12SiO^3$.

Pyrophyllite compacte. Un minéral rapporté de Chine, sous le nom d'agalmatholithe, a présenté la composition de la pyrophyllite.

Silice	65,95
Alumine Peroxyde de fer	28,97
Chaux	0,22
Potasse Soude	0,25
Eau	5,48

Cette analyse s'accorde avec la formule $2Al^2O^3,5SiO^3 + 2HO$, qui appartient à la pyrophyllite.

Le minéral est compacte, verdâtre avec des veines rouges, translucide, fusible sur les bords minces, inattaquable par les acides. Dureté 3; densité 3,81.

On peut remarquer que la formule du talc présente de l'analogie avec celle de la pyrophyllite si l'on écrit la première :

$$(3MgO)^2 5SiO^3 + 2HO.$$

Unionite. L'unionite n'est pas un feldspath oligloclase, mais une épidote à base de chaux.

Un échantillon de la collection de M. Silliman présentait tous les caractères indiqués par M. Silliman pour l'unionite. Il a donné à l'analyse :

Silice	40,61
Alumine	32,44
Peroxyde de fer	0,49
Chaux	24,13
Perte au feu	2,22
	99,89

Feldspaths de Danbury. Dans de nouveaux travaux d'exploitation on a rencontré la danburite dans des veines de feldspath orthose qui traversent la dolomie. La danburite est donc accompagnée tantôt d'oligoclase et tantôt d'orthose (1).

Sur la schroetterite de Cherokee, par M. J. W. MALLET (2).

La schroetterite n'avait été trouvée encore qu'en Styrie. On vient de la découvrir dans le comté de Cherokee (Alabama) sur un schiste bitu-

(1) Voir *Journal für praktische Chemie*, T. LX, p. 276.

(2) *Silliman's American Journal of Science* (2), XXVI, n° 76, p. 79. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 459, 1858, n°s 23 et 24.

mineux noir, compris entre la formation houillière et celle des roches siluriennes ou devoniennes. Elle se présente sous forme d'incrustations à surface pulvérulente et souillée d'oxyde de fer. Sa cassure ressemble à celle de la gomme arabique; elle est incolore ou brunâtre, translucide. Dureté 3,5; densité 1,974.

Elle est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique et forme une gelée par le refroidissement; après calcination, elle ne s'attaque plus que difficilement.

Composition :

Silice	10,35
Alumine	46,80
Eau	41,12
Oxyde de zinc	0,74
Acide sulfurique	0,83
Traces de peroxyde de fer et de magnésie	
	99,84

Ces nombres s'accordent avec la formule $4Al^2O^3,SiO^3 + 20HO$.

La schroetterite ne renferme que 18 équivalents d'eau; mais il est possible que cette légère différence tienne à la température à laquelle la dessiccation a été faite.

Analyse de quelques zéolithes, par **M. H. HOW** (1).

I. Faroëlithe de Port-George, comté d'Annapolis, Nouvelle-Écosse. Dureté 4,5; $NaO\ SiO^3 + 2CaO\ SiO^3 + 3Al^2O^3,3SiO^3 + 8HO$.

II. Mésolithe de Port-George. $NaOSiO^3 + 2CaOSOi^3 + 3Al^2O^3SiO^3 + 8HO$.

III. Epistilbite en petits cristaux rougeâtres, opaques, dans le trapp de Magaretville.

IV. Laumonite de Port-George.

	I.	II.	III.	IV.
Soude	5,00	5,68	0,99	»»
Potasse	»»	»»	0,99	»»
Chaux	11,70	9,55	7,00	12,07
Alumine	29,31	26,68	13,34	21,64
Peroxyde de fer	»»	»»	1,58	»»
Silice	41,41	46,71	58,57	61,43
Eau	12,83	11,42	15,42	15,26
	100,25	100,04	99,89	100,44

(1) *Silim. Amer. Journ.* (2), XXVI, n° 76, p. 30. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXV, p. 400, 1858, n°s 23 et 24.

Sur le minerai de platine de Geemoeng Lawak (île de Bornéo),
par **M. S. BLEEKRODE** (1).

L'analyse de ce minerai a donné :

Parties solub. dans l'ac. chlorhydr.	Mercure	0,658
	Protox. de fer et oxyde	0,420
	Osmium	0,480
	Platine	71,870
	Iridium	7,920
	Palladium et rhodium	1,286
	Fer	5,866
	Cuivre	0,430
Parties insolubles.	Osmium, etc.	8,430
	Minéraux divers	2,240
	Perte	0,400
		100,000

On a séparé à l'aimant de 68,22 de minerai 1gr,52 de minerai magnétique; ces 1gr,520 ont perdu par l'action de l'acide chlorhydrique 0,018, dont 0,014 de protoxyde de fer et 0,004 de mercure; ils ont laissé, après l'attaque à l'eau régale, 12,5 % de fer chromé, et ont présenté après ces opérations la composition suivante :

Platine	75,71
Fer	12,88
Cuivre	0,36
Iridium, palladium, Osmium	11,05

CHIMIE ANALYTIQUE

Recherche des nitrates dans les liqueurs très-étendues,
par **M. F. BUCHERER** (2).

Le procédé décrit par l'auteur est fondé sur l'action qu'exercent les vapeurs nitreuses sur l'iodure de potassium : le potassium est oxydé aux dépens de l'oxygène des vapeurs nitreuses, qui sont réduites à l'état de bioxyde d'azote, et l'iode est mis en liberté. Il faut avoir soin d'éliminer préalablement le chlore et le brome et d'opérer sur des liqueurs étendues.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 189. 1859. N° 5.
(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 990. Mai 1859.

1° Recherche des nitrates.

On introduit 3 à 4 centimètres cubes de la liqueur à essayer dans un tube fermé par un bout; on y ajoute un peu de tournure de cuivre et 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique concentré. On fait bouillir un instant, puis on emplit le tube d'eau aux 9/10 environ et on ajoute quelques gouttes de solution d'iodure de potassium. Si la liqueur contenait des nitrates, ceux-ci auront été décomposés par l'acide sulfurique, et l'acide nitrique mis en liberté aura donné, en présence du cuivre, un dégagement de bioxyde d'azote, et par suite de vapeurs nitreuses; l'iodure de potassium aura été décomposé et l'iode mis en liberté. En ajoutant alors quelques gouttes de sulfure de carbone et agitant vivement, celui-ci dissout l'iode, en prenant une teinte qui varie du violet foncé au rose clair, suivant la proportion d'iode.

2° Recherche de l'acide nitrique libre.

On opère comme précédemment, en supprimant l'acide sulfurique.

3° Recherche des vapeurs nitreuses.

On ajoute directement de l'iodure de potassium à la liqueur, puis du sulfure de carbone, et on agite.

4° Recherche des nitrites.

On opère comme pour les nitrates, en supprimant le cuivre.

Ce procédé, applicable, d'après l'auteur, non pas au dosage, mais à la recherche de l'acide nitrique, permet de déceler directement et sans concentration 1/1.000.000 d'acide nitrique dans une liqueur.

Analyses indirectes déduites des données volumétriques, par M. L. KIEFFER (1).

M. Kieffer cite des exemples pour montrer comment, étant donné un certain poids d'un mélange de deux substances agissant l'une et l'autre sur une liqueur titrée, on peut déduire la composition du mélange de la quantité de liqueur employée.

Il a analysé de la sorte un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, et un mélange d'iodure et de chlorure de potassium.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 185. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

CHIMIE ORGANIQUE

Note sur quelques propriétés de l'oxalate de chaux, par M. E. CHEVREUL (1).

M. Chevreul, en continuant ses recherches sur le suint, y a trouvé quatre matières bien déterminées : du carbonate de chaux, du phosphate ammoniaco-magnésien, un silicate et de l'oxalate de chaux. Mais ce dernier sel, obtenu au moyen de l'eau aiguisée d'acide azotique et de l'ammoniaque, lui a offert plusieurs caractères curieux qu'on n'avait pas constatés jusqu'à présent : ainsi il donnait de l'ammoniaque par distillation, il était décomposé complétement par l'acide sulfurique dilué, et réduit, par l'acide chlorhydrique faible, en chlorure de calcium et en sel acidule.

Ces propriétés se retrouvent dans l'oxalate de chaux préparé avec l'acide oxalique et la chaux, comme le prouvent les essais suivants :

1 gramme d'oxalate de chaux traité par 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté, décomposé dans plusieurs hectogrammes d'eau, est complétement dissous par la concentration. On sépare au moyen de l'alcool le sulfate de chaux, et on obtient l'acide oxalique cristallisé d'un liquide retenant l'acide sulfurique employé en excès.

1 gramme d'oxalate de chaux dissous dans un litre d'eau renfermant de l'acide chlorhydrique, précipité par l'ammoniaque et lavé jusqu'à ce que le lavage ne trouble plus l'azotate d'argent, après avoir été acidulé par l'acide azotique et soumis à la distillation, donne assez d'ammoniaque pour rétablir la couleur bleue du papier rouge de tournesol et donner des cristaux avec le chlorure de platine.

L'acide chlorhydrique médiocrement concentré peut enlever de la chaux à l'oxalate neutre et donner, par la concentration et le refroidissement, de l'oxalate acidule de chaux. Il paraît résulter de là 1° que l'ammoniaque peut doubler l'oxalate de chaux; mais rien ne prouve que des lavages multipliés puissent décomposer le sel double; 2° qu'il existe un bioxalate de chaux. L'auteur n'affirme pas que, dans le bioxalate de chaux, l'acide en excès à la neutralisation ne puisse être enlevé par l'eau, surtout bouillante.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 969. Mai 1859.

Action de l'alcoolate de soude sur les différents éthers et sur l'acide carbonique, par **M. Fr. BEILSTEIN** (1).

Quand on ajoute de l'éther acétique à une solution d'alcoolate de soude (éthylate de soude, alcool sodé), il se forme immédiatement, ou après quelques instants, un précipité blanc gélatineux, ordinairement un peu jaunâtre. La liqueur ne filtre qu'au commencement, et pour obtenir le précipité à l'état sec, il est nécessaire de l'exprimer rapidement entre des doubles de papier à filtrer. On isole ainsi un corps cristallin qui présente la composition de l'acétate de soude.

La liqueur filtrée constitue un mélange d'éther acétique et d'alcool.

L'auteur admet que cette réaction donne lieu probablement à une simple addition des deux molécules d'éther acétique et d'alcoolate de soude, mais qu'en présence de l'humidité la combinaison ainsi formée se dédouble d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O+2C^2H^6O \text{ (2).}$$

Il a été impossible d'obtenir cette combinaison à l'état de pureté.

Quand on ajoute de l'éther benzoïque à une solution d'alcoolate de soude, la liqueur se prend après quelques instants en une masse jaune. Exprimée entre des doubles de papier à filtrer, puis séchée avec soin, elle a présenté à l'analyse la composition du benzoate de soude.

L'éther oxalique a fourni dans les mêmes conditions un précipité jaune gélatineux qui n'a pas été analysé.

Au contraire, si l'on chauffe au bain-marie de l'éther nitrique avec une solution d'alcoolate de soude dans un tube scellé, la liqueur brunit, et après deux heures un précipité se dépose. On trouve dans le tube de l'éther ordinaire et du nitrate de soude.

Quand on fait arriver un courant d'acide carbonique sec dans une solution d'alcoolate de soude, il se dépose immédiatement un précipité blanc qui est de l'éthylcarbonate de soude (carbovinate de soude) parfaitement pur. L'auteur recommande ce procédé pour la préparation de ce dernier sel.

Action de l'oxyde de carbone sur l'alcool sodé, par **M. A. GEUTHER** (3).

D'après M. Geuther, l'action de l'oxyde de carbone sur l'alcool sodé,

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 960. Mai 1859.

(2) C = 12, H = 1, O = 16.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 73. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Janvier 1859.

à la température de l'eau bouillante, donne naissance non pas à du propionate de soude, selon l'équation $C^2O^2 + C^4H^5NaO^2 = C^6H^5NaO^4$, mais à du formiate avec production de gaz hydrogène bicarboné : $C^2O^2 + C^4H^5NaO^2 = C^2HNaO^4 + C^4H^4$.

Action de l'oxyde de carbone sur l'alcool sodé, par M. J. S. WANKLYN (1).

M. Wanklyn fait voir que, dans les expériences de M. Geuther, la production du formiate de soude est due à l'action de l'oxyde de carbone sur l'hydrate de soude qui accompagne presque inévitablement l'alcool sodé. Il a analysé le gaz restant après la réaction, et dont une petite partie avait été absorbée, et l'a trouvé formé d'oxyde de carbone pur.

L'oxyde de carbone est donc sans action sur l'alcool sodé à la température de 100°.

Remarques sur le même sujet, par M. Ad. LIEBEN (2).

« Vous vous rappelez sans doute que j'ai fait, il y a dix-huit mois, « la même expérience que celle que décrit M. Geuther (3), et que je « suis arrivé au même résultat négatif. Seulement ce chimiste admet, « sans raison suffisante selon moi, que l'éthylate de soude et l'oxyde de « carbone donnent, indépendamment du formiate, de l'hydrogène bi- « carboné. Comme lui, j'ai obtenu du formiate, mais je n'ai pas observé « le dégagement de gaz oléfiant. Après avoir chauffé pendant 100 heures « de l'oxyde de carbone avec de l'éthylate de soude, dans un ballon « fermé à la lampe, j'ai laissé refroidir, et j'ai cassé la pointe du ballon « sous le mercure. Celui-ci s'est élancé dans le ballon, qu'il a rempli « presque entièrement. S'il se fût dégagé du gaz oléfiant, comme le « pense M. Geuther, il est évident que ce gaz n'aurait fait que rempla- « cer l'oxyde de carbone volume par volume, et qu'il n'aurait pas pu se « former un vide. Quoique j'aie apporté le plus grand soin à la dessic- « cation de toutes les matières, j'attribue néanmoins la production de « l'acide formique à la présence d'une certaine quantité d'eau ou d'hy- « drate de soude. »

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 111. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Avril 1859.

(2) Extrait d'une lettre de M. Lieben à M. Ad. Wurtz.

(3) Voir page 377.

Sur l'acide thiacétique et sur l'acide thiobutyrique,
par M. ULRICH (1).

On sait que M. Kekulé a décrit, sous le nom d'acide thiacétique (2), un acide sulfuré $C^4H^4O^2S^2$ qui est à l'acide acétique ce que le mercaptan est à l'alcool. Il l'a obtenu en traitant l'acide acétique concentré par le pentasulfure de phosphore.

L'acide thiacétique constitue un liquide incolore doué d'une odeur désagréable, piquante et rappelant à la fois celle de l'acide acétique et celle de l'hydrogène sulfuré. Sa densité est de 1,074 à 10°. Il ne se solidifie pas à — 17°. Son point d'ébullition est situé à 93° (Kekulé). Sa densité de vapeur, déterminée à 180°, a été trouvée = 2,465. La densité de vapeur théorique pour une condensation en 4 volumes serait de 2,631°. Déterminée à 130°, c'est-à-dire à une température assez rapprochée du point d'ébullition, sa densité de vapeur est égale à 3,04. On voit que sous ce rapport l'acide thiacétique se comporte comme l'acide acétique lui-même.

L'acide thiacétique se dissout dans l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude, et mieux encore dans l'alcool. Lorsqu'on le maintient longtemps à une température de 180° à 200°, il éprouve une décomposition partielle : du soufre se sépare et de l'hydrogène sulfuré se dégage.

Le chlore décompose l'acide thiacétique avec dégagement de chaleur et en formant du chlorure de soufre, de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle.

A une douce chaleur l'acide nitrique le décompose avec explosion. L'acide sulfurique concentré le décompose avec production de chaleur, dégagement d'hydrogène sulfuré et plus tard d'acide sulfureux, et avec dépôt de soufre.

On obtient les thiacétates en dissolvant les oxydes ou les carbonates dans l'acide libre, ou par double décomposition à l'aide du thiacétate de baryte et des sulfates solubles.

Les thiacétates de potassium $C^4H^3KO^2S^2$, de sodium $C^4H^3NaO^2S^2 + HO$, de barium $C^4H^3BaO^2S^2 + 3HO$, de strontium $C^4H^3SrO^2S^2 + 2HO$, de calcium $C^4H^3CaO^2S^2 + 2HO$, sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Lorsqu'on traite l'oxyde de mercure par l'acide thiacétique, la masse s'échauffe à tel point qu'une portion de l'acide se volatilise et que le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 272. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLII, p. 240.

sel de mercure formé se réduit partiellement en sulfure; on obtient du thiacétate de mercure, sous la forme d'un précipité blanc très-abondant, en ajoutant du sublimé corrosif à une solution de thiacétate de potassium.

La réaction de l'aniline sur l'acide thiacétique est aussi nette qu'intéressante : elle donne naissance à de l'acétanilide (phénylacétamide) et à un dégagement de l'hydrogène sulfuré.

$$\underset{\text{aniline.}}{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{acide thiacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}S^2} = \underset{\text{acétanilide.}}{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}Az} + H^2S^2.$$

M. Ulrich a préparé aussi l'acide thiobutyrique $C^8H^8O^2S^2$ par l'action du sulfure de phosphore sur l'acide butyrique. C'est un liquide incolore, bouillant vers 130° et doué d'une odeur très-désagréable. Il existe de même un acide thiovalérique.

Sur quelques produits de la distillation sèche des acétates, par M. R. FITTIG (1).

On sait que dans la distillation du butyrate de chaux il se forme non-seulement du butyral et de la butyrone (Chancel), mais différents autres produits sur lesquels MM. Friedel et Limpricht ont appelé l'attention des chimistes (2). L'auteur s'est assuré que les acétates se comportent, lorsqu'on les distille, comme les butyrates : l'acétone n'est pas le seul produit qui se forme dans cette opération.

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée de grandes quantités d'acétone du commerce, on peut en isoler divers liquides possédant un point d'ébullition plus élevé que celui de l'acétone. Pour obtenir ces liquides aisément et en quantité suffisante, il convient d'opérer sur l'huile brune qui prend naissance dans la préparation en grand de l'acétone, et qui surnage les produits aqueux. Par un grand nombre de distillations fractionnées, on a séparé de cette huile les trois produits suivants :

		Points d'ébullition.
Méthylacétone	$C^8H^8O^2$	75° — 77°
Ethylacétone	$C^{10}H^{10}O^2$	90° — 95°
Dumasine	$C^{12}H^{10}O^2$	120° — 125°

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 17. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Avril 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 140 et 181.

Méthylacétone $C^8H^8O^2$. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur analogue à celle de l'acétone, miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool, bouillant entre 75 et 77°, et possédant à 19° une densité de 0,838.

Avec le bisulfite de soude, ce corps forme une combinaison renfermant $C^8H^7NaS^2O^6 + 3aq$.

Ethylacétone $C^{10}H^{10}O^2$. Liquide limpide, doué d'une faible odeur d'acétone, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, bouillant entre 90 et 95°, et possédant à 19° une densité de 0,842. Comme le précédent, ce liquide se mêle au bisulfite de soude avec dégagement de chaleur, et laisse déposer bientôt des paillettes nacrées renfermant $C^{10}H^9NaS^2O^6 + 3aq$.

Dumasine $C^{12}H^{10}O^2$. Découverte par sir R. Kane, cette substance a été observée de nouveau par M. Heintz, qui lui a assigné la formule $C^{12}H^{10}O^2$. C'est un liquide plus léger que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool. Son point d'ébullition est situé entre 120 et 125°.

Lorsqu'on agite la dumasine pendant quelque temps avec une solution concentrée de bisulfite de soude, elle finit par se prendre en une masse cristalline qui constitue une combinaison des deux corps. Cette combinaison se dissout dans l'eau froide ; mais l'eau chaude en sépare instantanément la dumasine. Elle paraît renfermer $C^{12}H^9NaS^2O^6 + 6aq$.

L'acide nitrique transforme la dumasine en acide oxalique. Lorsqu'on la distille avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, il passe une huile incolore, plus dense que l'eau, bouillant entre 150 et 155°, et renfermant $C^{12}H^8Cl^2O^2$.

Sur quelques métamorphoses de l'acétone, par **M. FITTIG** (1).

En traitant le valéral $C^{10}H^{10}O^2$ par le sodium, M. Ebersbach a obtenu, il y a quelque temps, une combinaison définie renfermant du sodium. Traitée par l'iodure d'éthyle, cette combinaison a donné un corps renfermant $C^{10}H^8(C^4H^5)^2O^2$, et représentant par conséquent du valéral diéthylé.

Dans la pensée qu'il pourrait se former un corps analogue avec l'acétone, l'auteur a fait agir du sodium sur ce dernier corps : le métal s'est dissous peu à peu avec dégagement de chaleur ; il s'est séparé d'abord des flocons blancs, gélatineux, et peu à peu tout s'est pris en une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* T. CX, p. 23. [Nouv. sér., T. XXXIV.]

bouillie épaisse. A cette masse on a ajouté, par petites portions, de l'iodure d'éthyle, et on a distillé à une douce chaleur. Il a passé d'abord un mélange d'acétone et d'iodure d'éthyle ; puis, à une température élevée, il a distillé une huile jaunâtre, très-épaisse, qui s'est prise, au bout de deux heures, en une masse cristalline.

L'iodure d'éthyle est sans influence sur la formation de ce corps. On peut l'obtenir en traitant l'acétone par le sodium, et en soumettant le produit à la distillation. On le purifie en le dissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante. Il se sépare de cette solution en belles tables carrées parfaitement isolées et transparentes. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent, avec leur transparence, lorsqu'on les expose quelques instants à l'air. Il est impossible de les dessécher au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, car ils se volatilisent dans ces conditions. Leur composition est exprimée, d'après l'auteur, par la formule $C^6H^{12}O^8$. Ils constituent, comme on voit, de l'acétone ou une modification isomérique de l'acétone, combinée avec 6 équivalents d'eau de cristallisation. On ne parvient pas à déshydrater ces cristaux en les laissant séjourner sur de l'acide sulfurique ou en les distillant sur du chlorure de calcium. Ils absorbent les éléments de l'eau qu'ils renferment au moment où l'acétone se décompose par le sodium, et non pas lorsqu'on les fait cristalliser dans l'eau.

M. Frittig a essayé inutilement de préparer la base que M. Staedeler dit avoir obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, et à laquelle il a donné le nom d'acétonine. Après avoir suivi le procédé indiqué par ce chimiste (1) pour la préparation du sel de platine de cette base, on n'a obtenu que du chlorure double de platine et d'ammonium; l'eau mère qui a laissé déposer ce chlorure double a été débarrassée par l'hydrogène sulfuré de l'excès de chlorure de platine; concentrée et abandonnée pendant quelques jours à l'air, elle a laissé déposer de grandes tables carrées qui possédaient le même aspect que les cristaux hydratés qu'on vient de décrire; seulement ils ne se sont pas effleuris à l'air, et étaient sensiblement plus solubles dans l'éther. A l'analyse, ils ont donné des nombres correspondant à la formule $C^6H^6O^2$.

Action de la chaux caustique sur l'acétone. MM. Loewig et Weidmann ont étudié les premiers les produits de décomposition de l'acétone sous l'influence des alcalis. D'après ces chimistes, le principal produit de la réaction est un corps oléagineux bouillant au-dessus de 200°, renfer-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLII, p. 226.

mant $C^{12}H^{10}O$, et qu'ils ont désigné sous le nom d'huile de xylite. M. Voelkel ayant annoncé que par l'action prolongée de la chaux caustique sur l'acétone il se forme une huile bouillant au-dessus de 200°, on a d'abord étudié cette réaction.

De l'acétone a été abandonnée pendant plusieurs semaines au contact de la chaux vive. Au bout de ce temps, le liquide ayant été soumis à la distillation fractionnée, on a obtenu un produit passant de 100° à 250°. Par plusieurs distillations fractionnées, on a isolé d'abord un produit bouillant à 129°. Ce corps s'est montré identique avec l'oxyde de mésityle de M. Kane. Il constitue un liquide incolore, limpide, doué d'une forte odeur de menthe poivrée et d'une saveur piquante. Il brûle avec une flamme éclairante. Insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 23° est de 0,848 ; son point d'ébullition est situé à 131° (toutes corrections faites). La composition de l'oxyde de mésityle est exprimée par la formule $C^{12}H^{10}O^2$. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,673 ; sa densité de vapeur théorique serait de 3,39 pour une condensation en 4 vol. L'acide nitrique résinifie l'oxyde de mésityle. Le chlore forme avec lui des produits de substitution. Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins, ce qui le distingue nettement de son isomère la dumasine.

En soumettant à la distillation fractionnée la portion bouillant au-dessus de 200° du liquide formé par l'action de la chaux sur l'acétone, on a obtenu un produit oléagineux, bouillant vers 220°, et dont la composition est exprimée par la formule $C^{18}H^{14}O^2$. Ce corps, qui est peut-être identique avec la phorone de M. Liès-Bodart (1), est formé, comme l'oxyde de mésityle, par la déshydratation de l'acétone. Voici, au surplus, la série des produits que forme ce dernier corps lorsqu'il se déshydrate sous l'influence de l'acide sulfurique ou de la chaux :

			Points d'ébullition.
Oxyde de mésityle	$C^{12}H^{10}O^2$	= 2 Acétone — 2HO	131° (Fittig)
Mésitylène	$C^{18}H^{12}$	= 3 Acétone — 6HO	155° — 160° (Hofmann)
Phorone (?)	$C^{18}H^{14}O^2$	= 3 Acétone — 4HO	210° — 220° (Fittig)
Naphte de xylite	$C^{24}H^{22}O^4$	= 4 Acétone — 2HO	119° — 120° (Völkel)
Huile de xylite	$C^{24}H^{18}O^2$	= 4 Acétone — 6HO	au-dessus de 200° (Löwig et Weidmann)

Action du chlore sur l'acétone. De l'acétone parfaitement pure et anhydre a été soumise à l'action du chlore à la lumière diffuse. Ce gaz a été absorbé avec une telle énergie, qu'il a fallu refroidir le liquide au commencement de l'opération. On a fait passer le chlore, tant qu'il a

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLVI, p. 430.

réagi, à la température ordinaire, et l'on a obtenu un liquide oléagineux, jaune verdâtre, qui a été lavé à l'eau, déshydraté par le chlorure de calcium et distillé. Tout a passé entre 110° et 175°. En rectifiant, on a obtenu un produit passant vers 120°, et qui a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^6H^4Cl^2O^2$. C'est le chloral mésitique de M. Kane. Il constitue, à proprement parler, l'acétone bichlorée. Sa densité à 21° est de 1,236; sa densité de vapeur a été trouvée = 4,32; sa densité de vapeur théorique est de 4,39 pour une condensation en 4 vol.

L'acétone bichlorée est décomposée par les alcalis caustiques avec dégagement de chaleur et formation de chlorures et de substances brunes résineuses. Elle se combine aux bisulfites alcalins en formant des composés cristallins. Le sel de sodium constitue des paillettes nacrées renfermant $C^6H^3Cl^2NaS^2O^6 + 3aq$. On n'a pas réussi à obtenir l'acétone quintichlorée $C^6HCl^5O^2$, qui doit se former, d'après M. Staedeler, par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse sur l'acétone.

Lorsqu'on introduit de l'acétone par petites portions dans de l'acide nitrique fumant fortement refroidi, il se manifeste une vive réaction. Si l'on ajoute de l'eau, il se précipite un corps oléagineux, jaune, explosible.

Sur les combinaisons du valéral avec les acides, par **MM. Fr. GUTHRIE et H. KOLBE** (1).

M. Geuther ayant découvert, il y a quelque temps, une combinaison d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre (2), les auteurs ont voulu rechercher si l'aldéhyde valérique formerait des combinaisons analogues. Le valéral employé dans ces recherches a été préparé par le procédé suivant :

500 grammes de bichromate de potasse ont été dissous dans environ 5 kilogrammes d'eau chaude et décomposés par 650 grammes d'acide sulfurique. Ce mélange ayant été porté à 90° dans une cornue à laquelle s'adaptait un réfrigérant, on y a fait arriver par petites portions environ 400 grammes d'alcool amylique. A chaque addition d'alcool amylique une vive réaction s'est manifestée. A la fin on a porté le liquide à l'ébullition. Le produit distillé ayant été débarrassé d'acide valérianique à l'aide d'une solution de soude caustique, on a décanté

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 296. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 33.

le liquide oléagineux qui restait et on l'a agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude. Le tout s'est pris en une masse cristalline qui a été recueillie sur un filtre, exprimée et séchée à l'air. On a obtenu ainsi environ 140 grammes de cette combinaison, dont il est facile de séparer le valéral à l'aide de la soude caustique.

Le valéral a été chauffé à 200° pendant huit heures avec de l'acide acétique anhydre, dans la proportion de 1 atome du premier et de 2 atomes du second. La distillation fractionnée du produit a fourni un liquide bouillant d'une manière assez constante à 195° et possédant une odeur éthérée agréable : c'est le diacétate de valéral $C^{10}H^{10}O^2\ 2C^4H^3O^3$ isomérique avec l'amylglycol diacétique de M. Wurtz.

Dans l'espoir d'en séparer de l'amylglycol on y a ajouté, par petites portions, de l'hydrate de potasse finement pulvérisé. On en a retiré ainsi non pas de l'amylglycol, mais du valéral.

L'acide acétique hydraté se combine de même au valéral lorsqu'on chauffe les deux substances à 200° pendant 4 heures.

Les auteurs ont obtenu une combinaison d'acide benzoïque anhydre et de valéral en chauffant les deux corps ensemble à 260° pendant 6 heures. Le produit ayant été soumis à la distillation, il a passé à 264° un liquide qui a été rectifié, et qui s'est pris par le refroidissement en une masse cristalline blanche ; c'est le dibenzoate de valéral $C^{10}H^{10}O^2\ 2C^{14}H^5O^3$. Cette substance fond à 111° et bout à 264°. La potasse la dédouble en benzoate et en valéral.

Les combinaisons précédemment décrites, ainsi que le composé d'acide acétique anhydre et d'aldéhyde découvert par M. Geuther, forment évidemment une série parallèle à la série des combinaisons d'oxyde d'éthylène et de ses homologues avec les acides (éthers composés des glycols). Les deux séries sont formées par des corps isomères; l'une renferme les aldéhydes, l'autre l'oxyde d'éthylène et ses homologues.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide malique, par MM. PERKIN et DUPPA (1).

En étudiant récemment l'action du brome sur l'acide acétique, MM. Perkin et Duppa ont obtenu deux nouveaux acides représentant de l'acide acétique dans lequel un ou deux équivalents d'hydrogène ont été remplacés par du brome.

(1) *Philosophical Magazine*, 4e sér., T. XVII, p. 280. Avril 1859. — *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 852.

Ces acides bromacétique et dibromacétique, lorsqu'on les traite par l'oxyde d'argent ou la potasse, se décomposent en donnant un bromure et deux nouveaux acides, l'acide glycolique et l'acide glyoxylique, selon les équations suivantes :

$$\underbrace{C^4(H^3Br)O^4}_{\text{acide bromacétique.}} + AgHO^2 = \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{acide glycolique.}} + AgBr$$

$$\underset{\text{acide dibromacétique.}}{C^4H^2Br^2)O^4} + 2AgHO^2 = \underset{\text{acide glyoxylique (1).}}{C^4H^4O^8} + 2AgBr$$

Ces deux acides, il est bon de le faire remarquer, diffèrent de l'acide acétique par 2 ou 4 équivalents d'oxygène qu'ils renferment en plus, et pourtant, chose étrange, quoiqu'ils représentent 2 ou 3 molécules d'eau, ils paraissent être monobasiques dans les circonstances ordinaires (2).

Cela étant posé, il existe deux acides qui offrent, à l'égard de l'acide succinique, des relations semblables à celles qui lient les acides précédents à l'acide acétique : ce sont les acides malique et tartrique. Le tableau suivant montre les rapports de composition qui existent entre tous ces acides :

$C^4H^4O^4$ acide acétique.	$C^4H^4O^6$ acide glycolique.	$C^4H^4O^8$ acide glyoxylique.
$C^8H^6O^8$ acide succinique.	$C^8H^6O^{10}$ acide malique.	$C^8H^6O^{12}$ acide tartrique.

Les expériences récentes de M. Wurtz sur l'acide lactique, ont démontré que lorsqu'on distille le lactate de chaux avec du perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure $C^6H^4O^2Cl^2$ dont on a montré récemment l'identité avec le chlorure de chloropropionyle.

MM. Perkin et Duppa ont fait des expériences semblables avec l'acide glycolique. Distillé avec du perchlorure de phosphore, cet acide donne du chlorure d'acétyle chloré, lequel est dédoublé par l'eau en acides chlorhydrique et monochloracétique.

S'appuyant sur ces faits, les auteurs ont pensé que dans le cas où l'acide malique se rattacherait à l'acide succinique comme les acides

(1) D'après M. Debus l'acide glyoxylique renferme $C^4H^2O^6$. ($C = 6$, $H = 1$, $O = 8$.) A. W.

(2) Voir à cet égard le mémoire sur la constitution de l'acide lactique inséré au *Bulletin de la Société chimique*, p. 37 et suiv. Dans ce mémoire l'auteur énumère les caractères des acides polybasiques, et établit une distinction entre les mots polybasique et polyatomique. A. W.

lactique et glycolique se rattachent aux acides propionique et acétique, cet acide malique devrait donner par l'action du perchlorure de phosphore un chlorure qui représenterait le chlorure de chlorosuccinyle $C^8H^3ClO^4Cl^2$. Ayant exécuté cette expérience, ils ont obtenu les résultats suivants :

Une partie de malate de chaux a été bien mélangée avec 4 parties de pentachlorure de phosphore, et ce mélange, placé dans une cornue munie d'un récipient, a été chauffé. Une réaction s'est manifestée et un liquide a passé à la distillation. Ce liquide était un mélange de chloroxyde de phosphore avec un chlorure organique qu'il a été impossible d'obtenir à l'état de pureté. Par des distillations bien conduites on a pu en isoler un produit possédant les propriétés suivantes : liquide incolore, mobile, plus dense que l'eau, réagissant énergiquement sur l'alcool, en formant un produit éthéré. Avec l'ammoniaque, ce liquide donne une substance blanche presque insoluble dans l'eau. Exposé pendant quelques jours à l'air humide, il forme une masse cristalline. Par l'action de l'eau bouillante il donne de l'acide chlorhydrique, et le liquide laisse déposer par le refroidissement des cristaux semblables aux précédents. Ces cristaux sont de l'acide fumarique $C^8H^4O^8$. Le chlorure qui donne cet acide constitue par conséquent le chlorure de fumaryle $C^8H^2O^4Cl^2$. L'éther formé par l'action de l'alcool sur le chlorure ayant été mis en contact avec de l'ammoniaque, il s'est formé de la fumaramide.

De tout cela il résulte que l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide malique donne lieu d'abord à la formation de l'acide fumarique, et que celui-ci se convertit ensuite en chlorure de fumaryle selon les équations :

$$\underset{\text{acide malique.}}{\left.\begin{matrix}C^8H^3O^{4'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^6} + PCl^5 = \underset{\text{acide fumarique.}}{\left\{\begin{matrix}C^8H^2O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4} + PCl^3O^2 + 2HCl$$

$$\underset{\text{acide fumarique.}}{\left.\begin{matrix}C^8H^2O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4} + 2PCl^5 = \underset{\text{chlorure de fumaryle.}}{C^8H^2O^4Cl^2} + 2PCl^3O^2 + 2HCl$$

L'acide fumarique, le chlorure de fumaryle et la fumaramide montrent une connexion intime avec l'acide succinique, le chlorure de succinyle et la succinamide. Le tableau suivant fait voir que les termes de la première série ne diffèrent que par 2 équivalents d'hydrogène des termes de la seconde :

Acide fumarique	$C^8H^4O^8$	Acide succinique	$C^8H^6O^8$
Chlorure de fumaryle	$C^8H^2O^4,Cl^2$	Chlorure de succinyle	$C^8H^4O^4,Cl^2$
Fumaramide	$C^8H^6Az^2O^4$	Succinamide	$C^8H^8Az^2O^4$

Transformation de l'acide lactique en acide propionique,
par M. C. ULRICH (1).

En traitant le lactate de chaux par le perchlorure de phosphore, M. Wurtz a obtenu récemment un chlorure $C^6H^4O^2Cl^2$ qu'il a nommé chlorure de lactyle. M. Kolbe a pensé que ce chlorure devait être identique au chlorure de propionyle chloré $C^6H^4ClO^2Cl$, dérivé du chlorure de propionyle (propioxyle) $C^6H^5O^2Cl$ et homologue avec le chlorure d'acétyle chloré. M. Ulrich s'est chargé de vérifier cette supposition par l'expérience.

Lorsqu'on décompose par l'eau le mélange de chlorure de lactyle et de chloroxyde de phosphore et qu'on soumet la liqueur à la distillation, il passe, avec de l'acide chlorhydrique, de l'acide chloropropionique. En saturant la liqueur à froid par du carbonate d'argent, on obtient du chlorure et du chloropropionate d'argent. Ce dernier sel, beaucoup plus soluble que le propionate, se sépare en beaux prismes quadrilatères incolores lorsqu'on évapore la liqueur dans le vide. Il renferme $C^6H^4ClAgO^4$. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, il laisse déposer du chlorure d'argent et il reproduit sans doute de l'acide lactique.

L'acide chloropropionique se forme évidemment par la décomposition du chlorure de propionyle chloré avec de l'eau, en vertu d'une réaction tout à fait analogue à celle qui donne naissance à l'éther chloropropionique (éther chlorolactique de M. Wurtz).

$$\underbrace{C^6H^4O^2Cl^2}_{\text{chl. de propionyle chloré (chlorure de lactyle).}} + H^2O^2 = \underbrace{C^6H^5ClO^4}_{\text{acide chloro-propionique.}} + HCl$$

$$C^6H^4O^2Cl^2 + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^6H^4(C^4H^5)ClO^4}_{\text{éther chloropropion. (éther chlorolactique)}} + HCl$$

La liqueur dont on a séparé l'acide chloropropionique par la distillation ne renferme pas une trace d'acide lactique. Celui-ci ne se régénère que dans le cas où un alcali ou en général une base forte coopère dans la décomposition du chlorure de propionyle chloré (chlorure de lactyle) (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 268. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

(2) Voici dans quelles circonstances j'ai régénéré l'acide lactique avec le chlorure de lactyle. Le chlorure impur, encore mélangé de chloroxyde de phosphore, a été décomposé par l'eau. Le liquide a été traité à chaud par de l'oxyde d'ar-

L'acide chloropropionique lui-même est beaucoup moins volatil que l'acide propionique, et possède une odeur analogue à celle de l'acide trichloracétique.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, il se convertit en acide propionique. Pour effectuer cette substitution inverse, il suffit de faire arriver dans un vase renfermant de l'eau froide et du zinc en grenaille le chlorure de chloropropionyle brut renfermant encore du chloroxyde de phosphore.

L'hydrogène naissant, dégagé par l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique, enlève le chlore de l'acide chloropropionique et s'y substitue. La réaction étant terminée, si l'on soumet le liquide à la distillation, il passe une quantité notable d'acide propionique.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène naissant sur l'éther chloropropionique (éther chlorolactique), il se forme de même une quantité notable d'acide propionique.

Nouvelles recherches sur les corps analogues au sucre de canne,
par **M. Marcellin BERTHELOT** (1).

Le sucre, considéré longtemps comme une matière neutre, isolée, sans congénères, est devenu dans ces dernières années le chef d'une famille nombreuse déjà et dont l'étendue augmente chaque jour. En effet, les matières sucrées fermentescibles par voie directe ou médiate sous l'influence de la levûre de bière, s'élèvent aujourd'hui au nombre de dix au moins. D'après M. Berthelot, ces sucres peuvent être réunis autour de deux types fondamentaux : le sucre de canne et le sucre de raisin.

Au premier type se rapportent le mélitose, découvert en 1856 par M. Berthelot ; le mycose, découvert par M. Mitscherlich en 1857, et enfin le tréhalose et le mélézitose, dont l'étude fait l'objet du mémoire que nous analysons.

Au second type se rapportent le glucose de maïs, le glucose de fruits, levogyre, le glucose lactique, le glucose inactif, et probablement divers autres dont la nature n'a pas encore été distinguée avec certitude.

gent, qu'on a ajouté par petites portions aussi longtemps qu'on a vu se former un précipité blanc. Le sel d'argent a été converti en sel de chaux, qui a été dissous dans l'alcool. La solution séparée d'un précipité blanc a été évaporée et précipitée par l'éther. Le sel ainsi obtenu possédait les propriétés et la composition du lactate de chaux. 0gr,327 de ce sel, desséché à 120°, ont donné 0,205 de sulfate de chaux. Cette quantité correspond à 18,4 % de calcium. Le lactate de chaux en renferme 18,3 %. A. W.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 269. Mars 1859.

Des propriétés d'une grande netteté caractérisent ces deux classes de corps et les différencient l'une de l'autre. Les sucres appartenant à la première fermentent difficilement au contact de la levûre de bière, sont presque inaltérables à 100° par les alcalis et par le tartrate cupro-potassique; séchés à 130°, ils correspondent à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. Les acides étendus les transforment en sucres de la dernière classe. Ceux-ci fermentent directement au contact de la levûre de bière, sont détruits à 100° et même à froid par les alcalis, et correspondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ après dessiccation à 110°.

Entre ces deux groupes vient se placer le lactose qui, résistant à la levûre, se transformant en glucose sous l'influence des acides, et se représentant à 150° par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, se rapproche néanmoins des glucoses par son altérabilité sous l'influence des alcalis et du tartrate cupro-potassique.

D'ailleurs une étude approfondie des sucs végétaux y fait reconnaître de nouvelles matières sucrées, dont les unes se trouvent identiques aux sucres connus, tandis que les autres constituent des substances nouvelles. Telles sont le tréhalose et le mélézitose, dont M. Berthelot vient d'achever l'étude et de faire connaître les propriétés.

Tréhalose. Ce sucre se rencontre dans une manne particulière qui, sous le nom de *trehala*, avait été envoyée de Turquie à l'exposition de 1855. Cette manne se présente sous forme de coques blanchâtres, ovoïdes, creuses, qui renferment de la gomme, un amidon particulier et une substance sucrée nouvelle que M. Berthelot désigne sous le nom de tréhalose.

Pour obtenir ce sucre, on pulvérise le *trehala* et on le traite par l'alcool bouillant. Celui-ci laisse déposer par refroidissement, tantôt immédiatement, tantôt après quelques jours, des cristaux de tréhalose, que l'on purifie par un lavage à l'alcool froid, et de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant en présence du noir animal. Ce sont des octaèdres rectangulaires, brillants et durs, croquant sous la dent, doués d'un goût fortement sucré, bien que moins caractérisé que celui du sucre de canne. Séchés à 130°, ces cristaux correspondent à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; séchés à l'air libre, ils présentent la constitution suivante: $C^{12}H^{13}O^{13} = C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$.

Ainsi le tréhalose cristallisé diffère du sucre de canne par deux équivalents d'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il perd ces deux équivalents d'eau; mais cette déshydratation offre quelques phénomènes curieux. En effet, suivant le rapport qui existe entre la vitesse d'échauffement et celle de la déshydratation, on peut déterminer la fusion du

tréhalose à toute température comprise entre 100° et 200°. C'est ainsi que, maintenu dans un long tube, il fond à 100°, tandis que, placé dans une capsule, il peut ne fondre qu'à 120, 140 et même 180°. A ces températures, il n'est nullement altéré par la chaleur; il résiste même à 200°. Au delà il se transforme en une matière noire et insoluble, d'une odeur de caramel. Ces caractères prouvent que le tréhalose est plus stable que le sucre de canne et les autres sucres fermentescibles aujourd'hui connus, ceux-ci en effet se détruisent à 180° et même au-dessous.

Le tréhalose est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant. Les cristaux déposés de cette solution sont plus beaux et plus réguliers que ceux fournis par l'évaporation spontanée de la solution aqueuse. Le tréhalose possède le pouvoir rotatoire moléculaire; il est dextrogyre comme la plupart des sucres connus; son pouvoir, rapporté à la teinte de passage et au tréhalose anhydre $C^{12}H^{11}O^{11}$ est égal à + 220°. Rapporté au tréhalose cristallisé $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$, ce pouvoir est égal à + 199°.

La manière dont les acides modifient le tréhalose est remarquable et caractéristique. En effet, tandis que le sucre de canne est modifié presque instantanément par les acides minéraux étendus, et transformé en un sucre levogyre, mélange de deux glucoses à équivalents égaux, le tréhalose ne se modifie qu'avec une extrême lenteur sous l'influence de l'acide sulfurique, même à 100°, et finit par se changer en un sucre dextrogyre quatre fois moins actif sur la lumière polarisée, probablement unique et identique avec le glucose de raisin.

Soumis à l'action de la levure de bière, le tréhalose ne fermente qu'avec une extrême lenteur et d'une manière irrégulière et très-incomplète. Au contraire, le glucose obtenu en traitant le tréhalose par l'acide sulfurique fermente immédiatement sous l'influence de la levure de bière, et se transforme en acide carbonique et en alcool.

Les réactions du tréhalose sont entièrement analogues à celles du sucre de canne; seulement, mis en présence des mêmes réactifs, il paraît plus stable et plus résistant que celui-ci. Chauffé avec certains acides, il forme des combinaisons neutres analogues aux corps gras.

En somme, le tréhalose constitue un sucre nouveau analogue au sucre de canne, mais beaucoup plus stable. Par sa résistance relative à l'action de la chaleur, des acides et de la levure, il se comporte comme une substance intermédiaire entre le groupe des sucres proprement dits et les principes qui renferment un excès d'hydrogène, tels que la mannite, la dulcine et la glycérine.

Ce sucre offre de grandes ressemblances avec le mycose, découvert en 1857 par M. Mitscherlich : la composition, les propriétés générales, la forme cristalline, sont les mêmes ; on rencontre seulement une différence entre leurs pouvoirs rotatoires. En effet, celui du tréhalose cristallin est égal à + 199°, tandis que celui du mycose est égal à + 173°. Il semble donc que le tréhalose et le mycose fourniraient un exemple de deux corps isomères identiques par toutes leurs propriétés physiques et chimiques et même par leur forme cristalline, mais distincts par leur pouvoir rotatoire.

Mélézitose. M. Berthelot a extrait de la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze, un sucre particulier auquel il a donné le nom de mélézitose. Nous n'insisterons point sur les propriétés de ce nouveau sucre, nous contentant de les rappeler sommairement, car le *Répertoire de Chimie pure* les a déjà fait connaître (T. I, p. 42). Ce sucre cristallise en prismes rhomboïdaux obliques ; séché à 110°, il présente une composition représentée par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; à 140°, il fond, et se décompose au-dessous de 200°. Il est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est égal à + 94°,1 ; traité par l'acide sulfurique étendu, il se transforme, et son pouvoir rotatoire devient sensiblement égal à celui du glucose de raisin. Cette transformation est, pour le mélézitose, plus rapide que pour le tréhalose, mais plus lente que pour le sucre de canne. Au point de vue de la fermentation et de toutes les propriétés générales, il offre avec ce dernier la plus grande analogie. Aussi il pourrait être facilement confondu avec lui si l'on ne tenait compte de son pouvoir rotatoire, qui, un peu plus grand que celui du sucre de canne, ne change pas de signe sous l'influence des acides, et de la résistance un peu plus marquée qu'il manifeste vis-à-vis du ferment et des réactifs.

Poursuivant l'étude des matières sucrées, M. Berthelot a reconnu que le sucre du palmier de Java, celui de sorgho, celui d'érable et celui de caroubier étaient identiques avec le sucre de canne.

En rapprochant les unes des autres ces matières sucrées, analogues par leurs propriétés générales et leurs fonctions chimiques, M. Berthelot a mis en relief un certain nombre de relations d'isomérie entre leurs compositions. En effet, ces divers principes répondent à quatre types généraux qui les comprennent à peu près tous, et trois de ces types embrassent un certain nombre de corps isomères ; deux renferment un excès d'hydrogène et se rapportent aux substances les plus stables. Voici ces quatre types :

$C^6H^8O^6$, glycérine.

$C^6H^7O^6 = C^6H^6O^5,HO$ mannite et dulcine (desquelles dérivent par déshydratation la mannitane et la dulcinane isomères avec la pinite et la quercite $C^6H^6O^5$.

$2C^6H^6O^6 = C^{12}H^{12}O^{12}$ glucoses divers (sorbine, eucalyne, inosite).

$C^{12}H^{11}O^{11}$ sucre de canne et ses isomères.

L'isomérie n'existe pas seulement entre les principes sucrés eux-mêmes, elle se poursuit jusque dans leurs dérivés; c'est ainsi que la mannitane, la dulcinane, la pinite et la quercite, en s'unissant avec les acides, forment quatre séries parallèles de dérivés isomériques aussi nombreux dans chacune de ces séries que les corps gras neutres naturels et artificiels qui dérivent de la glycérine. Tous ces composés isomères sont tellement semblables qu'on pourrait les confondre; mais ils se distinguent essentiellement par la nature des principes sucrés qui ont concouru à leur formation et qu'ils sont aptes à régénérer.

Sur la constitution de la scammonée, par **M. F. KELLER** (1).

Dans un travail antérieur (2) M. Keller avait montré que la scammonée est une glucoside. Aujourd'hui il décrit quelques produits obtenus par la décomposition de ce corps.

En abandonnant pendant huit jours une solution de la résine additionnée de son volume d'acide sulfurique concentré ou saturée d'acide chlorhydrique, et en ajoutant de l'eau, on voit se séparer des paillettes cristallines dont la quantité augmente avec le temps et qu'on peut séparer pour les faire cristalliser dans l'alcool. Elles forment alors des cristaux du type doublement oblique, fusibles en une huile qui cristallise à 37 ou 38°, et dont la composition répond à la formule $C^{28}H^{28}O^4$.

La potasse agit sur ce corps en donnant naissance à un acide dont le sel d'argent renferme, d'après l'auteur, $C^{30}H^{27}AgO^6$.

Il se produit en même temps un corps volatil qui aurait pour composition $C^{26}H^{28}O^2$.

La solution sulfurique dont on a séparé les cristaux, abandonne à l'éther une aldéhyde reconnaissable par la réduction de l'azotate d'argent et par la formation d'un corps cristallisé avec l'ammoniaque.

La solution alcoolique de la résine, additionnée d'ammoniaque et saturée d'acide sulfureux, laisse aussi déposer des paillettes brillantes,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 209. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Février 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIV, p. 63.

duits probablement à la combinaison d'une aldéhyde avec le bisulfite d'ammoniaque.

La même solution alcoolique, traitée par la potasse, se colore en jaune brun et fournit du valérianate de potasse.

Lorsqu'on traite une solution alcoolique de scammonée par des fragments d'hydrate de potasse, la solution jaunit et il s'y forme des flocons jaunes. La solution décantée abandonne, lorsqu'on y ajoute beaucoup d'eau, des flocons formés du même corps volatil qui se produit par l'action de la potasse sur le corps cristallisé obtenu par l'action de l'acide sulfurique.

Le liquide renferme du valérianate de potasse.

Pour obtenir le corps volatil mentionné plus haut, l'auteur distille des quantités assez considérables de résine avec une dissolution pas trop concentrée de potasse. Il obtient ainsi un corps onctueux, fusible à 40°, et dont la composition élémentaire répond à la formule $C^{28}H^{28}O^{2}$.

Ce corps prendrait naissance en vertu de la réaction suivante :

$$2C^{28}H^{28}O^{4} = C^{26}H^{28}O^{2} + C^{30}H^{28}O^{6}.$$

Sa composition semble le ranger au nombre des alcools $C^{n}H^{n+2}O^{2}$.

CHIMIE ANIMALE.

Sur la créatine et l'acide cynurique de l'urine de chien, par M. J. DE LIEBIG (1).

L'urine d'un chien, nourri à la viande pendant plusieurs semaines, ayant été recueillie et mélangée d'eau de chaux pour empêcher la putréfaction, M. Liebig a pu en extraire environ 50 à 60 gr. de créatine en évaporant et reprenant par l'eau les cristaux d'urée qui s'étaient séparés. La créatine est restée sous la forme d'une poudre blanche cristalline. Elle n'existe pas toute formée dans l'urine de chien, mais elle résulte, de la transformation, par la chaux, de la créatinine que cette urine renferme.

L'animal ayant été soumis à un régime très-gras, on a pu retirer de son urine quelques grammes d'acide cynurique (cynurénique) (2). Cet acide s'est séparé par le repos de l'urine concentrée et additionnée d'acide chlorhydrique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 354. [Nouv. sér., T. XXXII.] Décembre 1859.

(2) Liebig, *Ann. de Chim. et de Pharm.*, 3e sér., T. XXXVIII, p. 448.

L'acide nitrique précipite l'acide cynurique de sa solution dans un alcali sous la forme d'une poudre blanche, qui apparaît sous le microscope en aiguilles fines. Lorsqu'on les abandonne dans la liqueur acide et dans un endroit chaud, ils finissent par se transformer, au bout de quelques semaines, en cristaux quadrilatères transparents et jaunâtres.

L'acide cynurique est un acide très-faible. L'acide carbonique le sépare de ses combinaisons avec les alcalis. Il renferme

C — 61,81. Az — 9,09. H — 4,59. O — 24,51.

Chauffé avec de la chaux, il donne une huile volatile qui se condense et dont l'odeur rappelle celle du benzonitrile.

Des substances amylacées dans les tissus des animaux, spécialement des articulés (chitine), par **M. Ch. ROUGET** (1).

Les travaux antérieurs de M. Rouget ayant montré que la substance amylacée signalée dans l'amnios ou le placenta des mammifères n'est pas le produit d'organes particuliers, qu'elle n'est pas renfermée dans des *cellules glycogènes* spéciales, mais dans les cellules épithéliales mêmes de ces membranes, ce physiologiste a recherché cette substance dans d'autres épithéliums et l'a trouvée dans les cellules épidermiques de la peau, du voile du palais, de la langue, dans l'épithélium de l'estomac, de l'intestin grêle et du gros intestin.

Chez certaines espèces, les Cobayes en particulier, trois ou quatre jours avant la naissance tout l'épithélium de l'intestin est rempli de substance amylacée, bien que depuis longtemps le foie fournisse abondamment cette matière; enfin, après la naissance et chez l'adulte, on peut rencontrer un nombre quelquefois assez considérable de cellules épithéliales contenant de la matière glycogène; par suite, il ne faut voir là rien autre chose qu'une manière d'être permanente ou transitoire, une particularité de la constitution de ces éléments, établissant une analogie de plus entre les tissus des animaux et ceux des végétaux.

Aux substances protéiques et aux substances grasses, que l'on considérait récemment encore comme concourant seules à la formation des tissus animaux, il faut joindre aujourd'hui les substances amylacées, qui jouent dans les deux règnes un rôle analogue, quoique en proportion différente.

On n'a pas jusqu'à présent constaté la présence de la cellulose chez les vertébrés, et on ne l'a signalée chez les invertébrés que dans l'enveloppe des tuniciers et dans celle des vers à soie; mais ce ne sont pas

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 792. Avril 1859.

là des cas particuliers; elle entre dans la constitution du squelette et des membranes tégumentaires de tous les articulés. En effet le tissu lamelleux du squelette des articulés (insectes, crustacés, arachnides, myriapodes) présente, outre les réactions propres aux tissus azotés, un caractère qui est spécial à la cellulose dans les tissus organiques : il se colore en violet par le chlorure de zinc iodé.

Par le procédé suivant on modifie très-aisément les propriétés de la chitine et on la transforme en une substance analogue à l'amidon, à la dextrine, qui fournit ensuite une solution présentant tous les caractères du glucose; ce résultat ne s'obtenait jusqu'à présent qu'avec une très-grande difficulté et par un tour de main particulier.

La chitine fraîche soumise à l'ébullition pendant une demi-heure, environ avec 5 fois son poids de potasse caustique humectée d'assez peu d'eau pour se prendre en gelée presque instantanément par le refroidissement, dégage abondamment des vapeurs ammoniacales, perd la moitié de son poids sans que le tissu ait perdu ses caractères histologiques et devient incolore, transparente, gélatiniforme, très-friable à l'état humide, légère, d'un blanc opaque et d'aspect micacé à l'état sec.

Dans cet état la substance se colore en violet par l'action de la teinture d'iode, et en bleu pur par l'action du chlorure de zinc iodé; elle se dissout dans les acides faibles, surtout si on chauffe légèrement; elle est précipitée par l'alcool ou par les alcalis sous forme d'une espèce d'empois qui, desséché, forme une masse jaunâtre offrant l'aspect de la dextrine.

Dissoute dans l'acide sulfurique concentré, la chitine modifiée colore le liquide en jaune ou en brun; si l'on abandonne cette solution à elle-même pendant 12 à 24 heures, et si alors on ajoute de l'eau, on a un très-faible précipité et la liqueur, neutralisée par un alcali ou par le carbonate de chaux, réduit énergiquement le tartrate cupro-potassique et brunit par la potasse.

Cette chitine modifiée soluble dans les acides, ainsi que le précipité obtenu de cette solution par l'alcool ou par les alcalis, chauffés avec la potasse caustique, dégagent des vapeurs ammoniacales, ce qui prouve que les substances obtenues ne sont pas de l'amidon et du glucose à l'état de pureté (1).

(1) Divers observateurs se sont occupés dans ces derniers temps des matières glycogènes ou amylacées qui existent dans les tissus des animaux. Cette question importante a fait récemment des progrès notables, grâce aux recherches de MM. Schmidt, Cl. Bernard, Virchow, Rouget, etc. Nous analyserons dans un de nos prochains numéros un mémoire intéressant de M. le docteur Carter, relatif à l'existence de la matière amylacée dans l'organisme et publié dans l'*Edinburgh Medical Journal*, mars 1858. A. W.

CHIMIE MINÉRALE

Préparation de l'acide fluorhydrique au moyen de la cryolithe, par **M. R. LUBOLDT** (1).

M. Luboldt recommande l'emploi de la cryolithe pour la préparation de l'acide fluorhydrique pur. Il chauffe pour cela au bain d'air, à une douce chaleur, une cornue de plomb ou de platine renfermant 1 partie du minéral en poudre et 2,5 parties d'acide sulfurique. Le dôme de la cornue et le col sont en platine, et ce dernier est refroidi avec de la glace ou avec un mélange réfrigérant. On obtient ainsi un peu plus de moitié de la quantité théorique d'acide fluorhydrique.

Sur l'acide chloreux, par **M. J. SCHIEL** (2).

D'après M. Schiel, plusieurs des précautions recommandées par M. Millon pour la préparation de l'acide chloreux ne sont pas nécessaires, pourvu qu'on emploie de l'acide azotique et du chlorate de potasse très-purs. L'acide azotique peut même, sans inconvénient, renfermer une très-petite quantité d'acide sulfurique. M. Schiel a opéré sur des quantités considérables de chlorate dans des vases ayant une capacité 20 ou 30 fois plus considérable que celle qui est indiquée par M. Millon, et il a très-souvent atteint des températures supérieures à celles de la décomposition de l'acide chloreux, sans qu'il en soit résulté une explosion. Pour cela il suffit que le mélange liquide monte jusque dans le col du ballon et s'élève au-dessus du niveau de l'eau dans le bain-marie.

Il est bon d'employer un mélange de 2 parties de chlorate de potasse, 3 parties d'acide azotique de 1,30 de densité, 0,6 à 0,8 p. de sucre de canne et 3 à 4 parties d'eau.

A 8 ou 10° l'eau dissout plus de dix fois son volume d'acide chloreux et se colore en jaune rouge foncé.

On peut remplir d'acide chloreux gazeux des ampoules terminées par deux pointes très-fines, et fermer ces ampoules à la lampe sans décomposer sensiblement l'acide chloreux.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 330. 1859. Nos 5 et 6.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 317. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

Le chlorite de plomb s'obtient en saturant presque entièrement par un lait de chaux une solution d'acide chloreux, de manière qu'elle reste acide. On filtre, on précipite par l'azotate de plomb et on lave.

Le chlorite de plomb détone lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la température de 100°. Mélangé avec du soufre et avec des sulfures, il peut s'enflammer spontanément à l'air au bout de quelque temps.

Les eaux mères du chlorite de plomb abandonnées à elles-mêmes finissent par déposer des cristaux aciculaires jaunâtres qui sont formés par une combinaison de chlorure et de chlorite de plomb; cette combinaison, analysée, a présenté une fois une composition répondant à la formule :

$$2(PbO,ClO^3) + PbCl;$$

mais en général elle se rapproche davantage de :

$$3(PbO,ClO^3) + 2PbCl.$$

Quelquefois elle renferme un peu d'oxyde de plomb en excès, provenant peut-être d'un peu de sel basique contenu dans l'azotate de plomb.

Production directe de l'azoture de silicium, par **MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et F. WOEHLER** (1).

Le silicium, de même que le bore et le titane, peut s'emparer de l'azote de l'atmosphère à une très-haute température. C'est ce qui résulte de l'expérience suivante : Un petit creuset de Hesse, partiellement rempli de silicium, a été placé dans un autre plus grand, et l'intervalle rempli de poussier de charbon calciné récemment; on a soigneusement luté le couvercle et exposé le tout à un violent feu de coke pendant plus d'une heure. Après refroidissement on a reconnu que le creuset renfermait une masse bleuâtre, poreuse, recouverte d'une substance fibreuse formée de cristaux microscopiques d'un brun de tombac, qui eux-mêmes étaient implantés sur de petits mamelons d'une substance blanche cristalline.

Toutes ces parties dégageaient de l'ammoniaque par fusion avec la potasse.

La partie bleuâtre renfermait encore du silicium; on l'a chauffée dans un courant de chlore; ce gaz a enlevé tout le silicium, sans attaquer l'azoture.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 248. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

L'azoture de silicium ayant été chauffé dans un courant de vapeur d'eau amenée par de l'acide carbonique qui traversait de l'eau à 90°, on a recueilli à l'extrémité du tube du carbonate d'ammoniaque. Il est resté de la silice amorphe.

L'azoture préparé par le chlorure de silicium est décomposé lentement par l'eau, déjà à la température ordinaire.

Des cristaux de silicium, chauffés dans un courant de chlore humide, se sont transformés en pseudomorphoses transparentes de silice.

Sur le persulfure d'arsenic, par **M. H. ROSE** (1).

L'orsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'acide arsénique, la liqueur commence par se troubler; il se sépare du soufre très-difficile à recueillir sur un filtre, et qu'il faut pour cela chauffer préalablement pendant longtemps avec la liqueur. Ce soufre ne renferme que très-peu de sulfure d'arsenic. En même temps l'acide arsénique est transformé en acide arsénieux, reconnaissable dans la liqueur filtrée à l'aide du traitement suivant : on la sursature par l'ammoniaque; on ajoute du nitrate d'argent; on filtre, et on traite la liqueur par quelques gouttes d'acide nitrique. Il se forme d'abord un précipité jaune d'arsénite d'argent.

Si l'on continue à faire passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur séparée du soufre, il se précipite du sulfure d'arsenic AsS^3; puis la séparation de soufre recommence, et l'on peut ainsi séparer alternativement de la liqueur du soufre et du sulfure d'arsenic AsS^3.

Le sulfure AsS^5, dont il faut bien admettre l'existence dans certains sulfosels, ne constitue donc à l'état libre qu'un mélange de sulfure AsS^3 et de soufre.

Il en est probablement de même du sulfure d'antimoine SbS^5.

Certains autres précipités, que l'on obtient par l'hydrogène sulfuré, sont peut-être dans le même cas. Ainsi le précipité qui se produit lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution d'acide sélénieux, ne constitue qu'un mélange. En effet ce précipité, qui renferme un mélange de 2 atomes de soufre et de 1 atome de sélénium, est insoluble dans l'ammoniaque, tandis que le précipité formé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide tellureux y est soluble et constitue le bisulfure de tellure.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 186. 1859. N° 5

Sur le sulfure d'étain, par M. H. ROSE (1).

De tous les sulfures métalliques, ceux d'étain jouissent seuls de la propriété d'être transformés, par les acides non oxydants, en chlorures ou en oxydes correspondants. Ainsi, tandis que les sulfures d'antimoine et d'arsenic SbS^5 et AsS^5 se comportent vis-à-vis de l'acide chlorhydrique comme un mélange des sulfures SbS^3 et AsS^3 avec deux atomes de soufre, le sulfure noir d'étain est dissous par le même acide avec formation de protochlorure d'étain, et le sulfure jaune fournit du bichlorure d'étain sans résidu de soufre.

Ce dernier sulfure présente encore une particularité remarquable : lorsqu'on l'a transformé par la chaleur en or musif, c'est-à-dire lorsqu'on lui a fait prendre l'état cristallin, il n'est plus attaquable par l'acide chlorhydrique ni même par l'acide azotique, mais seulement par l'eau régale concentrée.

Sur la préparation de la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, par M. E. SCHWEIZER (2).

Lorsqu'on opère comme l'a indiqué M. Peligot (3) pour préparer la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, en additionnant l'ammoniaque d'une petite quantité de chlorhydrate, et en employant le cuivre de cémentation au lieu de la tournure de cuivre, la dissolution du coton dans le réactif ainsi préparé se fait beaucoup plus rapidement.

La solution obtenue en traitant par l'ammoniaque le sous-carbonate de cuivre, précipité du sulfate de cuivre par le carbonate de soude, jouit aussi à un haut degré de la propriété de dissoudre la cellulose. Il est bon d'employer de l'ammoniaque présentant une densité de 0,945.

Sur la forme et la composition des cyanures doubles de potassium et de cuivre, par M. C. RAMMELSBERG (4).

M. Rammelsberg a fait connaître, il y a déjà longtemps, l'existence de trois cyanures doubles de cuivre et de potassium, représentés par les formules :

$$\text{I.}\quad KCy + CuCy$$
$$\text{II.}\quad 2KCy + 3CuCy$$
$$\text{III.}\quad 3KCy + CuCy$$

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 652. 1859. N° 4.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 344. 1859. N°s 5 et 6.
(3) *Répertoire de chimie pure*. T. I, p. 35.
(4) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 491. 1859. N° 3.

Il est parvenu maintenant à les obtenir en plus gros cristaux qu'autrefois et à déterminer leur forme cristalline d'une manière plus rigoureuse.

Le sel I se dépose en premier lieu, lorsqu'on évapore une solution d'acétate de cuivre, additionnée de cyanure de potassium, jusqu'à entière dissolution du précipité d'abord formé. L'eau le décompose avec formation du sel III et de cyanure de cuivre; mais en chauffant le mélange on redissout celui-ci, et le sel I se produit de nouveau. L'analyse a donné pour sa composition :

Potassium	25,25
Cuivre	40,41
Cyanogène (par diff.)	34,34
	100,00

Le sel III cristallise en dernier lieu.

Le sel I appartient au type du prisme rhomboïdal oblique, et présente les faces $P, d^1, M, d^1, e^1, o^1, a^1$.

Les angles principaux sont les suivants :

M/M	= 94°30′	P/o¹	= 126°36′
M/P	= 99°25′	P/a¹	= 105°25′
P/d¹	= 132° 4′	P/e²	= 136°30′

Le sel III appartient au même type, et offre les faces M, P, e^1, d^1, les deux premières très-dominantes.

M/M	= 102°32′	e¹/P	= 130°30′ environ.
P/M	= 102°10′	d¹/P	= 140°30′

Action des formiates alcalins sur le bichlorure de mercure,

par **M. Henri ROSE** (1).

On sait que les formiates alcalins réduisent le bichlorure de mercure en protochlorure; cette réaction, qui se produit lentement à la température ordinaire, est très-rapide lorsqu'on chauffe légèrement la liqueur. Si l'on fait bouillir celle-ci pendant longtemps avec un excès de formiate, le chlorure est réduit à l'état métallique.

L'oxyde de cuivre n'étant pas réduit par l'acide formique, M. de Bonsdorff (2) a fondé sur cette réaction un procédé de séparation du mercure et du cuivre. Ce procédé donne des résultats inexacts lorsque la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique ou des chlorures alcalins.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 500, 1859. N° 3.
(2) *Poggendorff's Annalen*, T. XXXIII, p. 73.

Dans le cas où ces substances sont en grand excès, elles empêchent entièrement la réduction du bichlorure en protochlorure ; et lorsqu'elles ne se trouvent dans la liqueur qu'en petite quantité, elles s'opposent à la réduction complète.

L'acide acétique aussi gêne la transformation du bichlorure en protochlorure.

Sur une propriété du chlorure double de platine et d'ammonium, par M. KNOP (1).

Le chlorure double de platine et d'ammonium précipité par le sel ammoniac d'une solution très-acide de chlorure de platine, convenablement lavé et desséché à 100° pendant 30 à 40 heures, puis refroidi brusquement, décrépite fortement lorsqu'on le calcine. Il est bon de tenir compte de ce phénomène, car il peut donner lieu à des pertes dans les analyses. L'auteur l'attribue à une petite quantité d'azote que le chlorure double condense, et qu'on peut mettre en liberté en le traitant par une solution moyennement concentrée de soude ou de potasse.

Action de plusieurs gaz sur le chlorure de palladium, par M. R. BOETTGER (2).

M. Boettger a remarqué que le chlorure de palladium est rapidement réduit par les gaz oxyde de carbone, hydrogène protocarboné, hydrogène bicarboné et hydrogène. Une bande de toile humectée de chlorure de palladium noircit immédiatement lorsqu'on l'introduit dans une atmosphère de ces gaz. L'action de l'hydrogène est plus lente que celle des autres gaz. Néanmoins, lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène pur à travers une solution étendue de chlorure de palladium, le métal se dépose, au bout de quelque temps, sous forme de flocons noirs (3).

L'azote, l'oxygène, l'acide carbonique et l'acide sulfureux sont, au contraire, sans action sur le chlorure de palladium.

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1859, nouv. sér., IV, p. 241.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 495. 1859. N° 3.

(3) L'action réductrice que l'hydrogène exerce sur le chlorure de palladium est comparable à l'action du même gaz sur les sels d'argent, action récemment étudiée par M. Bekétoff. (*Bulletin de la Société chimique*, séance du 25 janvier, p. 13.) A. W.

Influence de la température sur la coloration des solutions salines, par M. H. SCHIFF (1).

M. Schönbein a fait remarquer, il y a quelques années, que les solutions des sels de peroxyde de fer prennent une coloration beaucoup plus intense lorsqu'on les chauffe (2). Depuis M. Gladstone a publié un certain nombre d'observations analogues et relatives à divers sels (3).

M. Schiff confirme le fait général dont il s'agit, et se borne à citer quelques exceptions dont la raison est facile à comprendre.

En ajoutant du sulfocyanure de potassium à une solution de perchlorure de fer on obtient un liquide dont l'intensité de coloration décroît à mesure que la température s'élève; à l'ébullition sa couleur diffère à peine de celle de la solution bouillante de perchlorure. Une solution de sulfocyanure de fer pur devient au contraire plus foncée quand on la chauffe. Dans le cas précédent la diminution d'intensité de couleur est due sans doute à une double décomposition inverse déterminée par l'élévation de la température.

On sait que les solutions de sulfocyanure et de chlorure de cobalt, additionnées d'alcool absolu, se colorent en bleu à chaud. Le sulfate au contraire reste rouge et ne fait que prendre une teinte plus foncée. Une solution de sulfate de cobalt, à laquelle on ajoute quelques gouttes de sulfocyanure de potassium, prend une teinte rouge très-foncée à froid; mais lorsqu'on chauffe, la liqueur ne se colore pas en bleu; sa couleur rouge diminue au contraire pour prendre à peu près l'intensité de coloration d'une solution de sulfate de cobalt. D'après cela il est probable qu'à une certaine température le sulfocyanure de cobalt et le sulfate de potasse qui s'étaient produits à la température ordinaire se transforment de nouveau en sulfate de cobalt et en sulfocyanure de potassium.

Lorsqu'on ajoute à cette même solution chaude (sulfate de cobalt et sulfocyanure de potassium) du chlorure de calcium, elle se colore instantanément en bleu. Il se précipite du sulfate de chaux et il se forme du chlorure de cobalt, auquel sans doute il faut attribuer la couleur bleue. Lorsqu'on a ajouté assez de chlorure de calcium la couleur bleue persiste, même après le refroidissement, et comme nous savons

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 203. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

(2) *Berichte der Wiener Akademie*, T. XI, p. 464.

(3) *Jahresbericht für Chemie*, von H. Kopp und H. Will, 1857, p. 71.

que le chlorure de cobalt et le sulfocyanure de potassium se décomposent à froid en chlorure de potassium et sulfocyanure de cobalt, il paraît naturel d'attribuer à ce dernier sel la coloration de la solution froide. On peut citer ces faits comme de nouveaux exemples à l'appui de ce principe bien connu, que les affinités chimiques peuvent se modifier et changer de sens suivant la température.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Sur la composition des silicates d'urane, par M. R. HERMANN (1).

L'auteur range dans la catégorie des silicates d'urane les minéraux suivants :

L'uranochalcite, substance nouvelle; la pittinite; la pechblende; l'uranoniobite; l'éliasite; la gommite, et la koracite.

Il croit avoir remarqué que la composition de tous ces minéraux peut être représentée par la formule

$$4RO,SiO^2 + 4(4RO^3,SiO^2) + mHO + nX,$$

à l'exception de la koracite, qui serait

$$4RO,SiO^2 + 2(4RO^3,SiO^2) + mHO + nX,$$

X étant une molécule accessoire de composition variable.

Ces formules nous paraissent extrêmement hasardées, et nous pensons qu'il vaut beaucoup mieux laisser les substances auxquelles on veut les imposer dans la catégorie nombreuse de ces mélanges qui sont pour ainsi dire des produits accessoires ou des résidus, dans les grandes opérations de la nature. Elles ne présentent pas les caractères qui distinguent les espèces définies, et c'est à peine si l'on a remarqué des indices de cristallisation dans l'urano-niobite et dans la pechblende.

Uranochalcite de Joachimsthal. Masse uniforme, d'un aspect métallique. Cassure compacte; aigre; couleur entre le gris d'acier et le brun de tombac; dureté 4; densité 5,04.

L'analyse a donné :

Soufre	5,79
Arsenic	7,23
A reporter	13,02

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 320. 1859. Nos 5 et 6.

Report	13,02
Cuivre	10,21
Nickel	0,97
Fer	2,31
Silice	4,40
Oxyde de bismuth	36,06
Oxyde d'urane	14,41
Peroxyde de fer	11,95
Protoxyde de fer	3,27
Eau	2,40
Argent	traces
	99,00

Pittinite de Joachimsthal. Masse amorphe, à cassure inégale. Éclat vitreux vif; couleur noire; poussière brun verdâtre; dureté 4; densité 5,16.

Ce minéral renferme :

Silice	5,00
Oxyde d'urane	68,45
Peroxyde de fer	4,54
Oxyde de bismuth	2,67
Oxyde de plomb	2,51
Chaux	2,26
Magnésie	0,55
Eau	10,06
Acide phosphorique, Acide carbonique, Fluor, Ammoniaque	traces
Parties insolubles	3,20
	99,24

Pechblende de Joachmisthal. Dureté 5, densité 6,97.

Arsenic	traces
Sulfure de plomb	2,84
Silice	2,45
Alumine	0,33
Peroxyde de fer	1,88
Oxyde de bismuth	1,23
Oxyde d'urane	52,37
Protoxyde d'urane	28,84
Oxyde de plomb	0,74
Protoxyde de manganèse	0,14
Chaux	5,78
Magnésie	0,41
Eau	2,59
	99,60

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur la calcination des précipités, par **M. C. BRUNNER aîné** (1).

M. Brunner trouve avantageux, lorsqu'on veut calciner les précipités avec le filtre, d'employer, au lieu du creuset de platine, un tube en verre vert de 15 centimètres de longueur environ, étiré par un bout. Le tube est taré avant l'opération; le précipité y est introduit avec le filtre à peu près sec; l'appareil est chauffé au rouge avec une lampe à alcool à double courant d'air (ou avec une lampe à gaz), en même temps qu'on y fait passer un courant d'air, au moyen d'un aspirateur. Lorsque l'appareil est refroidi, on le pèse.

La combustion du filtre se fait ainsi très-facilement, et on évite les erreurs qui peuvent provenir d'une réduction partielle des oxydes métalliques, dont le métal s'allie souvent au platine du creuset.

Séparation de petites quantités de chaux de la magnésie, et poids atomique de la magnésie, par **M. TH. SCHEERER** (2).

La méthode de séparation de la magnésie et de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque est insuffisante lorsque la magnésie ne renferme que de très-petites quantités de chaux. Dans ce cas cette dernière n'est pas précipitée du tout, ou ne l'est qu'incomplétement. L'ammoniaque contribue à empêcher la précipitation; lorsqu'elle s'évapore il se dépose des cristaux renfermant de l'oxalate de magnésie avec l'oxalate de chaux, et la liqueur renferme encore de la chaux.

On arrive à des résultats bien meilleurs en transformant les deux terres alcalines en sulfates neutres, et en ajoutant de l'alcool à la solution aqueuse jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble persistant. Après quelques heures tout le sulfate de chaux est déposé; on filtre et on lave avec de l'alcool étendu de son volume d'eau.

Cette méthode a déjà été indiquée par M. Henri Rose, mais on avait jusqu'ici considéré l'autre comme préférable.

Lorsqu'on ajoute trop d'alcool, une partie du sulfate de magnésie peut se déposer avec le sulfate de chaux. Il suffit alors de redissoudre

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie* T. CVI, p. 638. 1859. N° 4.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 236. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

les sulfates dans l'eau et de les précipiter une seconde fois par l'alcool, ou simplement de précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; la magnésie n'étant plus en excès n'empêche plus la précipitation.

Par ce procédé M. Scheerer a reconnu la présence, dans la magnésite de Snarum, d'une quantité de chaux s'élevant à 0,54 à 0 31 %

Dans la magnésite de Frankenstein, — 0,27 à 0,18

Dans la serpentine de Snarum, — 0,12

Dans la magnésie blanche, — 0,24 à 1,10

En tenant compte de ces petites quantités de chaux, le poids atomique de la magnésie que MM. Scheerer et Marchand avaient déduit de l'analyse des magnésites de Snarum et de Frankenstein est abaissé à 250. On en déduirait pour l'équivalent du magnésium lui-même le nombre 150 ou 12 pour H = 1. Nous ferons remarquer que les dernières déterminations de M. Dumas portent cet équivalent à 12,25.

Méthode générale volumétrique pour le dosage du mercure,
par **M. C. W. HEMPEL** (1).

M. Hempel avait déjà indiqué une méthode volumétrique pour le dosage du mercure, méthode fondée sur la transformation du protochlorure de mercure en sel mercurique par l'acide sulfurique et le permanganate de potasse (2). Celle qu'il donne aujourd'hui repose sur l'action qu'exerce une solution d'iodure de potassium ioduré sur le protochlorure de mercure. Cette action est exprimée par l'équation suivante :

$$Hg^2Cl + 3KI + I = 2(HgI + KI) + KCl.$$

L'iodure de mercure formé se dissout dans l'iodure de potassium.

Voici comment il faut opérer pour doser le mercure au moyen du procédé fondé sur cette réaction.

On commence par transformer le sel de mercure en protochlorure. Pour cela on le traite par le chlorure de sodium et le sulfate de protoxyde de fer, en ajoutant de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline. Après avoir bien agité on ajoute à la liqueur un excès d'acide sulfurique étendu et on laisse reposer, en agitant de temps à autre, jusqu'à ce que le précipité soit devenu blanc. Tout le mercure est alors transformé en protochlorure, qu'on sépare par filtration.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 176. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 60.

1gr,178 de protochlorure ainsi obtenus ont été introduits dans un flacon bouché à l'émeri avec 2gr,5 d'iodure de potassium et 100 centimètres cubes d'une solution au dixième d'iode (12gr,7 par litre) dans l'iodure de potassium. Le flacon, rapidement bouché, a été agité jusqu'à disparition du précipité. On a ajouté à la liqueur brun rouge une solution décime d'hyposulfite de soude (24gr,8 par litre) équivalente à la solution titrée d'iode, jusqu'à décoloration complète. Il a fallu 50cc,8 de la solution d'hyposulfite. On en a mis un léger excès qu'on a apprécié de la manière suivante :

La liqueur a été étendue jusqu'à 500 centimètres cubes. 50 centimètres cubes de cette liqueur étendue, additionnés de quelques gouttes d'une solution filtrée d'amidon, ont exigé 0cc,09 de la solution titrée d'iode, pour montrer une légère coloration bleue.

On a donc employé en tout, pour 50 centimètres cubes de la liqueur, 10cc,09, c'est-à-dire le 1/10 des 100 centimètres cubes qu'on a d'abord ajoutés, plus 0cc,09 qu'on a ajoutés finalement, de solution d'iode. Il faut retrancher de ces 10cc,09 les 5cc,08 d'hyposulfite, qui équivalent à 5cc,08 de solution d'iode. Il reste donc 5cc,01 de solution d'iode, correspondant à 0,11798 au lieu de 0,1178 de protochlorure de mercure.

CHIMIE ORGANIQUE

Action de l'ozone sur un certain nombre de composés organiques, par M. E. DE GORUP-BESANEZ (1).

L'étude si intéressante de l'action de l'ozone sur les combinaisons organiques n'a encore été l'objet que d'un petit nombre de travaux. Aux premières observations de M. Schœnbein concernant la transformation, sous l'influence de l'ozone, de l'alcool en acide acétique, et du ferrocyanure de potassium en ferricyanure, se rattachent le travail de M. His, de Bâle, concernant l'action de l'ozone sur le sang (2), et le fait, observé par M. Erdmann (3), de la transformation de l'indigo en isatine.

M. de Gorup-Besanez s'est proposé de combler cette lacune. Il a déjà

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 86. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Avril 1859.

(2) *Virchow's Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie*, T. X, p. 463.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXX, p. 209.

soumis à l'action de l'ozone un nombre considérable de substances organiques et il poursuit ses recherches, rendues lentes et pénibles par la difficulté de se procurer des quantités un peu considérables d'ozone.

L'ozone qu'il a employé est celui qui prend naissance par l'oxydation lente du phosphore. Il a renoncé à l'emploi d'un appareil à courant d'air continu, à cause de la petite quantité d'ozone qu'on obtient par ce moyen et des dangers d'inflammation du phosphore. Il préfère ozoniser par le phosphore l'air d'une tourie de 20 à 25 litres, laver cet air à l'eau distillée pour enlever toute trace d'acide, et ensuite introduire la substance, sur laquelle il veut opérer, dans la tourie, et agiter celle-ci aussi longtemps que l'action continue, c'est-à-dire jusqu'à ce que la réaction caractéristique de l'ozone ne diminue plus. Quelquefois aussi il a fait passer, au moyen d'un courant d'eau amené dans la tourie par un tube, l'air ozonisé dans une éprouvette renfermant la substance en dissolution ou en suspension dans l'eau, lorsqu'elle n'est pas liquide par elle-même.

Les corps suivants ont été soumis à l'action de l'ozone :

Cyanure de potassium. — Une solution aqueuse de cyanure de potassium s'oxyde très-rapidement et se transforme en cyanate de potasse.

Urée. — L'action de l'ozone est nulle, même après 36 heures.

Acide urique. — Ce corps absorbe l'ozone avec une très-grande avidité ; il se produit de l'allantoïne et de l'urée. On n'a pas trouvé d'acide oxalique dans la solution, quoique cet acide se forme, comme on sait, en même temps que l'allantoïne et l'urée, dans l'action du peroxyde de plomb sur l'acide urique.

Allantoïne. — Action nulle après 24 heures.

Alloxane. — Action nulle.

Créatine. — Action nulle ou très-faible.

Créatinine. — L'action est assez lente ; il se produit probablement de la créatine, et en même temps un acide que la petite quantité de matière n'a pas permis d'étudier.

Leucine. — Action nulle ou très-faible.

Albumine. — Lorsqu'on fait passer un courant d'air ozonisé dans une solution aqueuse d'albumine du blanc d'œuf, la solution se trouble et devient dichroïque ; elle est alors rougeâtre par réflexion et jaune verdâtre par transmission. En même temps il se forme une écume mélangée de parties coagulées qui, exprimées entre les doigts, présentent une grande analogie avec la fibrine, mais qui sont insolubles dans l'acide azotique. A partir d'un certain moment ces parties coagulées se redissolvent et la liqueur devient plus limpide ; l'absorption de l'ozone

s'arrête bientôt après. La solution est légèrement acide, ni la chaleur, ni les acides, ni les sels métalliques, ne la précipitent plus, à l'exception du sous-acétate de plomb : elle ne renferme donc plus d'albumine. Par évaporation elle laisse un résidu brunâtre et donne un petit nombre de cristaux qui ne sont pas de l'urée, mais peut-être de l'acide benzoïque, et qui possèdent une réaction acide.

Il est important de remarquer que les caractères du produit de l'action de l'ozone sur l'albumine se rapprochent beaucoup de ceux des peptones de M. Lehmann, qui sont les produits de l'altération des albuminates sous l'influence du ferment gastrique.

Caséine. — L'action de l'ozone s'exerce aussi énergiquement sur une solution de caséine que sur une solution d'albumine. Le liquide se trouble un peu d'abord, puis s'éclaircit; finalement il reste un produit analogue à celui que donne l'albumine.

A un certain moment la solution n'est plus précipitée par l'acide acétique, mais se coagule par la chaleur, et présente ainsi les caractères d'une solution d'albumine.

Lorsqu'on traite le lait par l'air ozonisé la caséine disparaît au bout de peu de jours, tandis que les corps gras ne sont pas entièrement détruits, même au bout de plusieurs semaines. Le sucre de lait reste tout à fait inaltéré.

Fibrine. — La fibrine en suspension dans l'eau s'est montrée indifférente pour l'ozone, même en présence d'un peu de potasse.

Gélatine des os. — M. Schönbein avait annoncé que l'ozone mis en contact avec une solution de gélatine perdrait immédiatement ses propriétés. M. de Gorup-Besanez n'est pas parvenu à apercevoir la moindre réaction en employant une solution de gélatine fraîche et incolore.

Amidon. — Action très-légère.

Sucre de canne. — Action nulle.

Inosite. — Action nulle.

Avec l'*alcool amylique*, il se produit de l'aldéhyde valérique et de l'acide valérianique.

L'*essence de cannelle* absorbe l'ozone en quantité très-considérable sans subir une altération apparente. L'essence chargée d'ozone produit toutes les réactions oxydantes qui caractérisent l'essence de térébenthine ozonisée.

Bile. — Le fiel de bœuf dépouillé de mucus, de matières colorantes et de matières grasses, ne subit aucune altération de la part de l'ozone.

Le fiel brut est entièrement décoloré par l'ozone; cette décoloration

n'exige pas plus de temps que celle qu'on réalise par le charbon animal.

Acide hippurique. — Action nulle.

Amygdaline. — Action nulle.

Salicine. — Action nulle.

L'*acide tannique* est très-avide d'ozone et commence par se colorer très-fortement; puis il se décolore jusqu'à n'offrir plus qu'une légère teinte jaunâtre. La combustion de l'acide tannique paraît être complète, et le résidu de l'opération est extrêmement faible. Lorsqu'on ne poursuit pas la réaction jusqu'à refus d'absorption d'ozone, on obtient des produits intermédiaires, entre autres de l'acide oxalique, et un corps réduisant la solution cupro-potassique, comme le sucre. Un essai de fermentation a donné pour ce dernier corps un résultat négatif, circonstance qui ne permet pas de conclure que ce corps soit en effet du sucre.

La *levure de bière* et l'*émulsine* sont très-énergiquement attaquées par l'ozone.

Transformation du ferrocyanure de potassium en ferricyanure, par M. R. BOETTGER (1).

Cette transformation s'opère facilement par ébullition du ferrocyanure avec de la potasse et du peroxyde de plomb. La réaction se produit aussi, au moins partiellement, lorsqu'on emploie du bicarbonate de potasse au lieu de potasse caustique.

Nouveau mode de production du ferricyanure de potassium, par M. F. REINDEL (2).

M. Reindel a montré, dans un travail antérieur, qu'en traitant le ferricyanure de potassium par un alcali, en présence d'un agent réducteur, comme le sucre de lait, l'acide sulfureux, etc., on obtient des cyanures de la composition $\left.\begin{matrix}3R\\M\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$. Aujourd'hui il fait voir qu'inversement, lorsqu'on traite le cyanure double de M. Liebig

$$\left.\begin{matrix}2K\\2Ba\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$$

par un agent oxydant, en présence du bisulfate de potasse, il se forme du sulfate de baryte et du ferricyanure de potassium :

$$\left.\begin{matrix}2K\\2Ba\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy + KO.2SO^3 + O = 3KCy,Fe^2Cy^3 + 2BaOSO^3.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 238. 1859. N° 4.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 342. 1859. N°s 5 et 6.

Cette réaction se réalise facilement au moyen du peroxyde de manganèse. Un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique transforme aussi rapidement le cyanure jaune en cyanure rouge.

Action du gaz de l'éclairage sur certaines solutions salines,
par **M. R. BOETTGER** (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz de l'éclairage dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, les parois supérieures du flacon se couvrent d'une matière rouge qui, peu à peu, remplit aussi le liquide.

L'oxyde de carbone, l'hydrogène, l'acide carbonique, le gaz des marais, l'hydrogène bicarboné, la benzine, la naphthaline, les gaz obtenus par distillation sèche d'un mélange d'acétate de soude et de chaux sodée, ne donnent pas naissance isolément au même composé.

Ce corps rouge offre, d'après M. Boettger, une composition très-régulière, et renferme un hydrogène carboné uni au cuivre. C'est un hydrocarbure, que l'auteur compare à l'hydrure de cuivre découvert par M. Wurtz. Il est très-instable; la dessiccation change sa couleur du vermillon au violet brunâtre. Lavé à l'ammoniaque et à l'alcool sur un filtre, il paraît aussi se décomposer. Sec, il détone par la percussion, en laissant un résidu de charbon et de cuivre. Le même phénomène se produit lorsqu'on chauffe la poudre rouge de 120° à 150° (2).

Lorsqu'il est humide, l'acide chlorhydrique très-étendu le dissout sans dégagement de gaz en une liqueur jaune verdâtre, d'où la potasse le précipite. Avec de l'acide chlorhydrique plus concentré et surtout à chaud, la dissolution a lieu avec dégagement rapide d'un gaz qui brûle avec une flamme fuligineuse.

L'acide acétique, l'acide sulfurique étendu, les alcalis, n'attaquent pas le corps rouge, même à chaud. Le cyanure de potassium le décompose à une température peu élevée, avec dégagement d'hydrogène carboné et formation de cyanure double de cuivre et de potassium.

Dans le chlore, la poudre rouge détone légèrement; il se produit du chlorure de cuivre, de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. Le brome et l'iode agissent d'une manière analogue.

(1) *Jahresbericht des Physikalischen Vereins in Frankfurt a M.*, 1857-58. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 224. 1859. N° 4.

(2) Ce corps paraît être identique avec le produit détonant obtenu par M. Quet, en faisant réagir le protochlorure ammoniacal de cuivre sur les gaz résultant de la décomposition de l'alcool par l'étincelle électrique.

on obtient le corps rouge avec une grande facilité au moyen d'une solution ammoniacale de protoxyde de cuivre, préparée par digestion d'un mélange de cuivre, de protoxyde et de bioxyde de cuivre, avec de l'ammoniaque concentrée. Au bout de très-peu de temps, la solution de cuivre est entièrement décolorée, et le flacon renferme un dépôt abondant.

Le corps détonant préparé au moyen de cette solution, est d'un brun violacé, et ne paraît pas éprouver de changement par la dessiccation.

Les solutions de nitrate d'argent ammoniacal et de chlorure d'or neutre donnent, avec le gaz de l'éclairage, des produits détonants analogues à ceux du chlorure ammoniacal de cuivre. Le chlorure d'argent ammoniacal est sans action sur le gaz de l'éclairage.

M. Boettger fait remarquer que le protochlorure de cuivre ammoniacal n'est pas un absorbant de l'oxyde de carbone aussi énergique que l'a avancé M. F. Leblanc. Un courant lent d'oxyde de carbone traverse facilement plusieurs appareils de Liebig, remplis de la liqueur absorbante. De plus, l'action particulière qu'elle exerce sur un hydrocarbure dont la nature n'est pas encore déterminée, doit rendre prudent dans l'emploi qu'on en fait pour l'analyse des mélanges gazeux.

Observations de M. Félix LEBLANC à l'occasion de la note précédente.

M. le professeur Boettger avance que le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique ou le protochlorure de cuivre ammoniacal, n'est pas un réactif qu'on puisse employer avec confiance pour absorber l'oxyde de carbone dans les mélanges gazeux, et que d'ailleurs ce réactif peut absorber également plusieurs gaz hydrocarburés.

A l'occasion d'analyses à faire sur le gaz de la décomposition de l'eau par le charbon, et obtenu dans l'usine de Passy, près Paris, j'eus recours avec M. Stas à l'obligeance de M. Doyère, pour opérer avec un nouvel appareil eudiométrique de précision qu'il commençait à employer. On ne connaissait point, à cette époque, les propriétés absorbantes du protochlorure de cuivre ammoniacal à l'égard de l'oxyde de carbone. M. Doyère employait alors ce réactif pour absorber l'oxygène de l'air; ce fut en constatant l'absorption considérable obtenue en présence du protochlorure de cuivre sur le gaz de Passy préalablement dépouillé d'acide carbonique, que nous fûmes amenés à soupçonner cette propriété de l'oxyde de carbone. L'hydrogène pur ne fut point

absorbé; l'oxyde de carbone pur fut, au contraire, rapidement absorbé et en totalité, après un très-petit nombre de secousses, dans la pipette de M. Doyère.

Les chimistes qui ont employé le réactif en agitant les tubes ou les pipettes qui contiennent des gaz, ont tous pu vérifier cette propriété. Des mélanges gazeux, formés synthétiquement par des volumes connus d'oxygène, d'azote, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, peuvent être analysés avec exactitude en dosant successivement l'acide carbonique par la potasse, l'oxygène par l'acide pyrogallique, l'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre; il ne reste alors à recourir à la détonation avec l'oxygène que pour déterminer les proportions relatives d'hydrogène et d'azote. Je n'ai, pour ma part, jamais indiqué l'emploi du protochlorure de cuivre pour absorber l'oxyde de carbone en présence de gaz tels que le gaz oléfiant. Les chimistes savent (et ce fait a été reconnu depuis mes observations sur l'oxyde de carbone) que le gaz oléfiant est absorbé en proportion notable par le protochlorure de cuivre; c'est cette réaction qui fait l'objet du travail de M. Boettger. D'autres carbures d'hydrogène sont dans le même cas. A cet égard, je renverrai au travail de M. Berthelot sur l'analyse des gaz carburés. Dans le cours de ses recherches, M. Berthelot a eu plusieurs fois l'occasion de se servir avec succès du protochlorure de cuivre comme réactif absorbant.

Recherches sur les radicaux alcooliques, par M. A. CAHOURS (1).

On sait que depuis la découverte du zinc-éthyle par M. Frankland le nombre des radicaux dits *organométalliques* s'est beaucoup accru, et il demeure démontré que parmi les métaux proprement dits il en est beaucoup qui, par leur combinaison avec une ou plusieurs molécules de radicaux alcooliques, peuvent constituer des corps possédant eux-mêmes les caractères des radicaux organiques.

Indépendamment des arsénéthyles, on connaît aujourd'hui les stibéthyles, stannéthyles, plombéthyles, bismuthéthyles, zinc-éthyle, mercuréthyles, et même des radicaux complexes organométalliques renfermant les métaux alcalins. C'est ce qui résulte des travaux de MM. Frankland, Löwig, Landolt, Merck, Breed, Cahours et Riche, Strecker, Dünhaupt, Baeyer, Buckton, Wanklyn, etc.

MM. Cahours et Riche ont déjà publié un travail étendu sur la série des composés dérivés du stannéthyle C^4H^5Sn.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 833. Avril 1859.

M. Cahours, en reprenant le travail de M. Löwig sur le stannéthyle, a obtenu des résultats que nous allons résumer. Il est arrivé à produire des composés nettement définis, dans lesquels on ne trouve plus l'étain et l'éthyle unis équivalent à équivalent.

En mettant en présence sous pression, et à une température élevée, l'iodure d'éthyle et des alliages d'étain et de sodium formés de 8 à 12 parties de métal alcalin pour 1 d'étain, M. Cahours a obtenu l'iodure de sesquistannéthyle

$$(C^4H^5)^3Sn^2,I = 4 \text{ vol. de vap.}$$

dont on peut dériver la base

$$(C^4H^5)^3Sn^2O$$

qui forme des sels définis et cristallisables.

L'oxyde de sesquistannéthyle $(C^4H^5)^3Sn^2O$ est volatil et possède une odeur pénétrante.

En employant l'iodure d'éthyle et des alliages d'étain et de sodium renfermant 4 à 6 p. d'étain pour 1 de sodium, on obtient seulement le radical $(C^4H^5)^3Sn^2$.

Ce radical, en absorbant l'oxygène directement, reproduit la base précédente; il s'unit directement au chlore, au brome et à l'iode.

Avec l'iodure de méthyle on obtient le sesquistannométhyle, dont les réactions sont analogues à celles du sesquistannéthyle.

Le radical $(C^4H^5)^3Sn^2$, traité par un excès d'iode, donne naissance à la réaction suivante :

$$(C^4H^5)^3Sn^2 + 3I = 2(C^4H^5SnI) + C^4H^5I.$$

On passe ainsi de la série du sesquistannéthyle à celle du stannéthyle, qui est plus stable.

Le second radical qui prend naissance lorsqu'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur un alliage riche en sodium, est le stannéthyle C^4H^5Sn, déjà connu (1). L'auteur fait remarquer que les tannéthyle et le stannométhyle forment avec l'oxygène des oxydes fixes, cristallisables, dépourvus d'odeur, tandis que les radicaux sesquistannéthyle, sesqui-

(1) Tout récemment M. Cahours a obtenu un produit différent de ceux qui ont été décrits dans le travail inséré aux *Comptes rendus*. Voici la note qu'il a bien voulu nous remettre à cet égard :

« Lorsqu'on traite l'étain par de l'éther iodhydrique en vase clos, à une température de 150 à 160°, on obtient une certaine quantité d'un produit liquide bouillant entre 230 et 240°. Celui-ci se prend en masse cristalline lorsqu'on le refroidit fortement. Le réchauffe-t-on doucement, il se liquéfie sans qu'il se sépare de l'iodure de stannéthyle, qui devrait y exister en proportion assez notable, si on considère le point d'ébullition. L'analyse assigne à ce produit la formule

$$(C^4H^5Sn)^2I. »$$

stannométhyle, donnent avec l'oxygène des oxydes également cristallins, mais volatils et doués d'une odeur pénétrante qu'ils transportent dans les composés divers qu'ils forment.

En terminant l'auteur annonce que le magnésium réagit énergiquement sur les iodures des radicaux alcooliques, en donnant naissance à des composés comparables à ceux que fournit le zinc lui-même (1).

Remarques sur les combinaisons organo-métalliques, par M. FRANKLAND (2).

(4e Mémoire.)

On sait qu'il existe un radical stannéthyle SnC^4H^5, dont l'iodure se forme lorsqu'on fait réagir l'étain sur l'iodure d'éthyle. M. Frankland compare ce radical et son iodure aux deux iodures d'étain

SnI	$Sn(C^4H^5)$
iodure stanneux.	éthide stanneux.
$Sn\left\{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right.$	$Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right.$
iodide stannique.	éthiodide stannique.

L'existence d'un éthide stannique $Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.$ dans lequel l'iode de l'éthiodide stannique (iodure de stannéthyle) est remplacé par de l'éthyle, confirme, d'après l'auteur, cette manière de voir.

L'éthide stannique prend naissance par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure de stannéthyle. Pour le préparer, on ajoute par petites portions de l'iodure de stannéthyle cristallisé à une solution concentrée de zinc-éthyle dans l'éther, en ayant soin de maintenir un excès de zinc-éthyle; on distille le liquide sirupeux, en recueillant à part ce qui passe entre 180 et 200°, on lave ce produit avec de l'acide acétique étendu, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le distille de nouveau. Le binéthide stannique passe à 181°. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$Sn(C^4H^5)I + Zn(C^4H^5) = Sn(C^4H^5)^2 + ZnI.$$

L'éthide stannique (stannodiéthyle) constitue un liquide incolore et limpide, même à — 13°; il possède une faible odeur éthérée et une

(1) Comparer à cet égard la Note de MM. Hallwachs et Schafarik, *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 334. Nous devons ajouter que MM. Frankland et Bucktón ont observé récemment la formation des combinaisons du sesquistanméthyle dans des circonstances différentes de celles où s'est placé M. Cahours. (Voir p. 417.)

(2) *Proceedings of the Royal Society*, T. IX, p. 672. Mars 1859.

saveur légèrement métallique. Sa densité est de 1,187 à 23°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 8,021. Il bout à 181° et passe sans altération, tandis que l'éthide stanneux (stannéthyle) se décompose à 150°, principalement en étain et éthide stannique.

De même que le zinc-éthyle, le stannodiéthyle est incapable de se combiner à un élément électronégatif sans perdre préalablement au moins un équivalent d'éthyle. C'est ainsi que l'iode forme avec le stannodiéthyle de l'iodure d'éthyle et un iodure odorant qui renferme probablement $Sn^2(C^4H^5)^3I$ (1).

Lorsqu'on chauffe le stannodiéthyle avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage de l'hydrure d'éthyle et il se forme du chlorure de distannosesquiéthyle (chlorure de sesquistannéthyle de M. Cahours)

$$2Sn(C^4H^5)^2 + HCl = C^4H^5H + Sn^2(C^4H^5)^3Cl.$$

En faisant réagir de l'iodure de stannéthyle cristallisé sur une solution de zincométhyle dans l'éther, on a obtenu par double décomposition l'éthylométhide stannique $Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right.$. Ce corps constitue un liquide limpide. Sa densité à 19° est de 1,2319. Il ne se solidifie pas à — 13°. Il bout entre 144° et 146°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 6,838. Il est très-inflammable. Sous l'influence de l'iode il se transforme peu à peu en iodure de méthyle et en iodure de distannéthyle, selon l'équation :

$$2\left[Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right.\right] + 3I = 2C^2H^3I + Sn^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\I\end{matrix}\right.$$

L'iodure de distannéthyle (Löwig, Cahours et Riche) constitue un liquide oléagineux jaune paille foncé, qui ne se solidifie pas à — 12° et qui possède une odeur irritante d'huile de moutarde. Sa densité à 15° est de 2,0329. Il entre en ébullition à 208°, mais ne distille point sans décomposition.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure de mercurométhyle sur le zinc-éthyle, il s'accomplit une réaction exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{iodure de mercurométhyle.}}{Hg(C^2H^3)I} + \underset{\text{zinc-éthyle.}}{2Zn(C^4H^5)} = \underset{\text{mercuro-diéthyle.}}{Hg(C^4H^5)^2} + ZnC^2H^3 + ZnI.$$

Un composé mixte de mercure, d'éthyle et de méthyle paraît se former lorsqu'on fait réagir le zincométhyle sur le chlorure de mercuréthyle HgC^4H^5Cl.

(1) Iodure de sesquistannéthyle de M. Cahours. Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 415.

L'auteur n'a pas réussi à préparer un composé mixte de zinc, d'éthyle et de méthyle en faisant réagir un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle sur le zinc. Il ne se forme dans cette circonstance qu'un mélange de zinc-éthyle et de zincométhyle.

Ayant essayé la préparation en grand de ce dernier composé dans le digesteur en cuivre qu'il emploie pour la préparation du zinc-éthyle, l'auteur n'a pas obtenu le zincométhyle à l'état de pureté; mais il a obtenu un liquide bouillant à 51°, et qui constitue un mélange ou une combinaison de zincométhyle et d'éther. Il a obtenu de même une combinaison ou un mélange de zincométhyle et d'éther méthylique, bouillant à 43°, en faisant réagir dans son digesteur le zinc sur un mélange d'éther iodhydrique et d'éther méthylique (bouillant à — 13°). La préparation du zincométhyle à l'état de pureté ne réussit que lorsqu'on opère en petit dans des tubes de verre.

Note sur la formation du sodium-éthyle et du potassium-éthyle,

par M. FRANKLAND (1).

La découverte du sodium-éthyle et du potassium-éthyle par M. Wanklyn a conduit M. Frankland à rechercher les motifs qui s'opposent à la production de ces radicaux par les moyens qui ont réussi entre ses mains pour celle du zinc-éthyle et des radicaux analogues.

En faisant réagir le potassium ou le sodium sur l'iodure d'éthyle, on décompose celui-ci à 100° ou 130° C.; mais l'éthyle mis en liberté se transforme presque entièrement en hydrure d'éthyle et en gaz oléfiant. Le résultat est le même quand on répète l'expérience en ajoutant de l'éther, comme l'a fait M. Wanklyn.

M. Frankland a pensé que ce résultat était dû à ce que le sodium-éthyle pouvait décomposer l'iodure d'éthyle à une température inférieure à celle nécessaire pour que le sodium réagisse sur l'iodure d'éthyle. L'expérience a confirmé cette manière de voir. En effet, si l'on mélange de l'iodure d'éthyle à une solution concentrée de sodium-éthyle dans le zinc-éthyle, une effervescence se manifeste immédiatement, et la réaction est complète au bout de 2 ou 3 minutes : il se dépose de l'iodure de sodium, tandis qu'il se dégage un gaz composé par volumes égaux d'hydrure d'éthyle et de gaz oléfiant, d'après l'équation :

$$C^4H^5Na + C^4H^5I = NaI + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} + C^4H^4.$$

Le sodium-éthyle se trouve vis-à-vis de l'iodure-éthyle dans la même

(1) *Philosophical Magazine*, T. XVII, p. 289, n° 114. Avril 1859.

situation que l'hydrure de zinc vis-à-vis de l'acide hydriodique; aussi toutes les tentatives faites pour préparer l'hydrure de zinc par l'action des acides hydrogénés sur le métal ont-elles échoué.

Il en résulte évidemment que le sodium-éthyle ne pouvait être obtenu par la méthode qui a servi à préparer le zinc-éthyle et d'autres radicaux métalliques.

Mais il serait intéressant, en se rapportant au moyen employé par M. Wanklyn pour préparer le sodium-éthyle, de chercher à préparer l'hydrure de sodium en faisant réagir le sodium sur les hydrures d'arsenic, d'antimoine, de phosphore et de tellure, quoique ces composés ne soient pas analogues au zinc-éthyle.

La nature des gaz formés dans la réaction ci-dessus peut fournir une indication sur la manière dont se forme l'éthyle lorsque le zinc réagit sur l'iodure d'éthyle; il est probable en effet que, contrairement à l'hypothèse de M. Brodie, elle est due à l'action primaire du zinc sur l'iodure d'éthyle;

$$2(C^4H^5I) + 2Zn = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} + 2ZnI,$$

tandis que les produits secondaires dérivent de la décomposition de l'iodure d'éthyle par le zinc-éthyle:

$$C^4H^5I + C^4H^5Zn = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} + C^4H^4 + ZnI.$$

Production d'acide oxalique par l'action du chlorure de platine sur l'alcool, par **M. J. SCHLOSSBERGER** (1).

L'alcool éthéré ayant servi au lavage des précipités de chlorure ammoniaco-platinique, abandonné pendant plusieurs années à lui-même, a fourni à l'évaporation, après addition d'eau et précipitation du platine, des cristaux d'acide oxalique.

Recherches sur le groupe quinonique, par **M. O. HESSE** (2).

Action de l'acide sulfurique sur l'acide quinique. — L'acide sulfurique concentré dissout l'acide quinique avec dégagement d'un gaz qui n'est autre chose que de l'oxyde de carbone. Lorsqu'on élève la température de la liqueur jusque vers 100° il se dégage aussi de l'acide sulfureux.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 247. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 194. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

En opérant avec des précautions convenables on obtient dans cette réaction un acide conjugué dont la formation peut jeter du jour sur les relations encore assez mal connues qui existent entre les divers termes du groupe quinonique. Voici comment il faut procéder :

On ajoute peu à peu de l'acide sulfurique fumant à de l'acide quinique en poudre fine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. On chauffe très-doucement; on ajoute beaucoup d'eau; on neutralise par le carbonate de baryte, puis on évapore au bain-marie. Le sel de baryte, qui cristallise en aiguilles fines ou en beaux prismes obliques, est coloré et ne peut pas être obtenu incolore par une nouvelle cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther.

Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche il dégage des vapeurs d'acide sulfurique et donne de l'hydroquinone et de l'hydroquinone verte (combinaison d'hydroquinone et de quinone), de l'eau et un résidu charbonneux.

La solution des sels du nouvel acide et l'acide lui-même, traités par le perchlorure de fer, donnent une magnifique coloration bleue, qui est lentement détruite par l'acide acétique, l'acide nitrique et même par l'air atmosphérique. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide tartrique, le sel ammoniac, le chlorure de barium, le perchlorure de fer et plusieurs autres sels, de même que la chaleur, font disparaître rapidement cette couleur.

Tous les sels solubles du nouvel acide réduisent l'azotate d'argent. Le sel de baryte cristallise sans altération dans une solution de bichlorure de mercure.

Les analyses du sel de baryte peuvent être représentées par la formule :

$$C^{12}H^4Ba^2S^4O^{16} + 8HO.$$

Six équivalents d'eau sont chassés à 100°, et les deux derniers seulement au-dessus de 120°.

Avec l'acétate neutre de plomb le sel de baryte fournit un abondant précipité qui se transforme en petits cristaux soyeux. C'est un sel basique :

$$C^{12}H^4Pb^2S^4O^{16} + 2(PbO,HO).$$

Le sel ammoniacal s'obtient facilement en beaux cristaux en traitant le sel de baryte par le carbonate d'ammoniaque.

Le sel de potasse, séché à 150°, perd trois équivalents d'eau de cristallisation, et le sel de chaux en perd six à 160°.

L'acide libre se présente sous forme d'un sirop soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa formation peut être exprimée par l'équation suivante, en admettant que l'acide quinique soit représenté par $C^{14}H^{12}O^{12}$ et non par $C^{28}H^{22}O^{22} + 2HO$, comme le pensait Gerhardt :

$$C^{14}H^{12}O^{12} + 2S^2O^6 = C^2O^2 + C^{12}H^6S^4O^{16} + 6HO.$$

On peut l'appeler acide *disulfohydroquinonique*.

Action de l'acide sulfurique sur l'hydroquinone. — L'hydroquinone se dissout dans l'acide sulfurique fumant, sans dégagement de gaz. La solution, saturée par le carbonate de baryte, fournit un sel neutre cristallisé en aiguilles rayonnées.

Ce sel réduit l'azotate d'argent et donne, au bout de peu de temps, des cristaux avec l'acétate de plomb. Sa solution se colore en bleu foncé, mais d'une manière tout à fait passagère, par le perchlorure de fer.

Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool ; peu soluble dans l'alcool absolu, et précipitable par l'éther de sa solution dans ce véhicule.

L'analyse a conduit à la formule :

$$C^{24}H^{15}BaS^2O^{18}.$$

La formation de cet acide peut être exprimée par l'équation :

$$\underset{\text{hydroquinone}}{2C^{12}H^6O^4} + 4HO + S^2O^6 = \underset{\text{acide sulfohydroquinonique.}}{C^{24}H^{16}S^2O^{18}}$$

Recherches sur le sulfocyanure et le cyanate de naphtyle,

par **M. Vincent HALL** (1).

La transformation, découverte par M. Hofmann, de la phénylcarbamide et de la phénylsulfocarbamide, sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, en cyanate et sulfocyanure de phényle (2), lui a fait penser qu'on pourrait, par de semblables moyens, obtenir les cyanates et sulfocyanures des radicaux analogues au phényle.

Dans le but de vérifier ce fait par l'expérience, M. Vincent Hall a examiné comment se comportent quelques dérivés de la naphtylamine sous l'influence des agents capables de fixer l'ammoniaque et ses analogues.

(1) *Philosophical Magazine*, T. XVII, n° 114, p. 304. Avril 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 111.

En distillant la naphtylsulfocarbamide avec l'acide phosphorique anhydre, M. Hall a obtenu une belle substance cristallisée, d'une odeur particulière, aisément fusible, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Son analyse conduit à la formule :

$$C^{22}H^7AzS^2 = C^{20}H^7,C^2AzS^2;$$

c'est-à-dire qu'elle constitue le sulfocyanure de naphtyle.

Ce corps se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\ C^{20}H^7)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = \left.\begin{matrix}C^{20}H^7\\ H^2\end{matrix}\right\}Az + C^{20}H^7,C^2AzS^2.$$

naphtylsulfocarbamide. naphtylamine. sulfocyanure de naphtyle.

Ce nouveau sulfocyanure, chauffé légèrement avec de la phénylamine, donne naissance à un composé cristallisé de propriétés semblables à celles de la naphtylsulfocarbamide. Ce composé, que M. Hofmann a également obtenu en faisant agir le sulfocyanure de phényle sur la naphtylamine, est de la phénylnaphtylsulfocarbamide, et correspond à la formule :

$$C^{34}H^{14}Az^2S^2 = C^{12}H^5,\left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\ C^{20}H^7\\ H^2\end{matrix}\right\}Az.$$

La naphtylcarbamide est aussi aisément attaquée par l'acide phosphorique anhydre; parmi les produits de la distillation se trouve un composé qui par ses propriétés chimiques paraît identique au cyanate de naphtyle : $C^{22}H^7AzO^2 = C^{20}H^7,C^2AzO^2$. Cependant les faibles quantités obtenues par M. Hall ne lui ont pas permis jusqu'ici de faire l'analyse de ce corps.

Action de l'essence de girofle sur quelques oxydes métalliques, par M. R. BOETTGER (1).

L'essence de girofle s'enflamme lorsqu'on en humecte légèrement de l'oxyde d'argent sec, du peroxyde d'argent électrolytique, de l'oxyde d'or : ces oxydes sont réduits. Avec le peroxyde de plomb et le chlorure de chaux, elle s'échauffe et répand des fumées. Elle n'agit ni sur le permanganate de potasse ni sur l'oxyde de mercure. Les huiles hydrocarbonées qu'elle renferme, séparées de l'acide eugénique, ne possèdent plus ces propriétés énergiques.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 241. 1859, N° 4.

Recherches sur l'huile essentielle de valériane, par M. PIERLOT (1).

Voici les conclusions de ce travail :

1° L'huile essentielle de valériane préexiste dans la racine fraîche de valériane.

2° Récente ou vieille, elle contient toujours 5 % environ d'acide valérianique.

3° Rectifiée sur la potasse caustique, elle est parfaitement neutre, sans qu'aucun agent puisse y engendrer de nouveau un acide quelconque.

4° Elle renferme deux huiles essentielles différentes : l'une hydrocarbonée $C^{20}H^{16}$, qui est neutre et se volatilise presque entièrement sans laisser de résidu ; elle entre dans l'essence pour une proportion d'environ 28 % ; l'autre oxygénée ou valérol ($C^{24}H^{20}O^{2}$) neutre, se résinifiant à l'air et sous l'influence de l'acide azotique, et se décomposant en plusieurs corps.

5° Le valérol est constitué par le stéaroptène de valériane, de la résine et de l'eau.

6° Le valérol ne peut être acidifié par aucun procédé.

Mémoire sur les glycols ou alcools diatomiques, par M. Ad. WURTZ (2).

Dans ce mémoire l'auteur a exposé l'ensemble de ses recherches sur les glycols. Nous résumerons ici d'une manière sommaire les principaux résultats auxquels il est arrivé. Il avait publié en 1835 une note dans laquelle il donnait une interprétation nouvelle des faits importants découverts par M. Berthelot dans ses recherches sur la glycérine. Il a envisagé la glycérine comme un alcool tribasique de la forme $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, se rattachant au type trois fois condensé $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ et renfermant le radical tribasique (triatomique) C^3H^5. S'appuyant sur cette idée, l'auteur a d'abord essayé de préparer artificiellement une nouvelle glycérine avec le chloroforme ou l'iodoforme, qu'il envisageait comme la trichlorhydrine ou la triiodhydrine de la glycérine $C^4H^4O^3$. Pour cela il fait réagir l'iodoforme sur l'acétate d'argent, selon la méthode qui lui avait réussi un an auparavant pour préparer les éthers composés de l'alcool butylique. Il pensait former ainsi la triacétine de la nouvelle glycérine (3).

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 1018. Mai 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LV, p. 400. Avril 1859.

(3) $CH.I^3 + 3\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right] = 3AgI + \left.\begin{matrix}CH\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3$.

Cette prévision ne s'est pas réalisée. Il s'est formé de l'iodure d'argent et de l'oxyde de carbone s'est dégagé (1). L'expérience avec l'iodoforme ayant échoué, l'auteur a dirigé son attention vers l'iodure d'éthylène de Faraday. Il lui a semblé qu'on pouvait envisager ce composé comme renfermant un radical bibasique combiné à 2 atomes d'iode, et qu'en faisant réagir cet iodure sur un sel d'argent on arriverait peut-être à remplacer 2 atomes d'argent par le radical bibasique éthylène, et à former ainsi un éther composé d'un alcool bibasique (diatomique). Telle est la pensée qui a dirigé l'auteur dans ses recherches, et telle est l'expérience fondamentale de son travail. Cette expérience est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{iodure d'éthylène.}}{C^2H^4I^2} + \underset{\text{acét. d'argent.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \\ Ag \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O} = AgI + \underset{\text{acétate d'oxyde d'éthylène (glycol diacétique)}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^4 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O^2}$$

Elle réussit facilement lorsque l'on mélange à sec de petites quantités d'acétate d'argent et d'iodure d'éthylène. La réaction s'accomplit immédiatement, et il suffit de chauffer le produit au bain d'huile vers 200° pour en retirer du glycol diacétique, que l'on purifie par des distillations fractionnées.

Comme produit accessoire de cette réaction on obtient une petite quantité d'un liquide bouillant vers 250°, et qui constitue peut-être une acétine de la glycérine $C^2H^6O^3$.

L'auteur a bientôt substitué le bromure d'éthylène à l'iodure dans la préparation du glycol diacétique. Il ajoute au mélange de l'acide acétique cristallisable et chauffe au bain-marie pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que l'acétate d'argent soit converti en bromure. La réaction étant terminée, le produit est épuisé par l'éther, et le liquide éthéré est soumis à la distillation. Ce qui passe au-dessus de 140° est employé pour la préparation du glycol (2).

On peut en extraire ce composé à l'aide de l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes : 1° en décomposant la liqueur acide renfermant le glycol diacétique par la potasse caustique en poudre et ajoutée par petites portions, et en distillant au bain d'huile la masse obtenue ; 2° en traitant cette liqueur par l'hydrate de baryte en excès, faisant

(1) Voir *Comptes rendus*, T. XLIII, p. 478.

(2) Le procédé employé pour la préparation du glycol a été récemment perfectionné par M. Atkinson. (*Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 340.)

passer un courant d'acide carbonique à travers la solution alcaline, concentrant au bain-marie la liqueur filtrée, ajoutant de l'alcool pour séparer la plus grande partie de l'acétate de baryte, et distillant la liqueur alcoolique d'abord au bain-marie, pour chasser l'alcool, et puis au bain d'huile. Le glycol passe au-dessus de 180°. On le purifie par une nouvelle distillation, en recueillant ce qui passe au-dessus de 190°.

Propriétés du glycol. — Le glycol constitue un liquide incolore, inodore, un peu visqueux, d'une densité de 1,125 à 0°, bouillant de 197 à 197°,5 sous la pression de 0m,7645. Sa densité de vapeur a été trouvée = 2,164. Il est doué d'une saveur sucrée.

Le glycol est inaltérable à l'air. En présence du noir de platine il attire l'oxygène de l'air avec avidité, et s'oxyde avec une telle énergie que le noir de platine devient incandescent. Lorsqu'on opère dans une atmosphère d'acide carbonique où l'air puisse pénétrer peu à peu, le glycol étendu d'eau s'acidifie lentement en présence du noir de platine et se convertit en acide glycolique :

$$\underset{\text{glycol.}}{C^2H^6O^2} + O^2 = \underset{\text{acide glycolique.}}{C^2H^4O^3} + H^2O.$$

L'acide nitrique oxyde le glycol avec une extrême énergie : il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses, et il se forme de l'acide glycolique et de l'acide oxalique. L'acide oxalique prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^2H^6O^2 + O^4 = H^4O^2 + C^2H^2O^4.$$

La potasse caustique décompose le glycol énergiquement, lorsqu'on chauffe les deux matières au bain d'huile ; il se dégage des torrents de gaz hydrogène pur et il se forme de l'acide oxalique.

Les réactions précédentes ont paru significatives à l'auteur, qui admet qu'elles établissent entre le glycol et les acides glycolique et oxalique des relations analogues à celles qui existent entre l'alcool et l'acide acétique.

Le perchlorure de phosphore transforme le glycol en chlorure d'éthylène, selon l'équation :

$$C^2H^6O^2 + 2PCl^5 = C^2H^4Cl^2 + 2POCl^3 + 2HCl.$$

Le chlorure d'éthylène peut être envisagé comme un éther chlorhydrique du glycol. Il en existe un autre qui se forme directement par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glycol :

$$C^2H^6O^2 + HCl = C^2H^5ClO + H^2O.$$

Ce composé, qu'on peut appeler glycol monochlorhydrique (chlor-

hydrine du glycol ou monochlorhydrate d'oxyde d'éthylène) [illegible], comme on voit, les éléments d'un atome de glycol, d'un atome d'acide chlorhydrique, moins un atome d'eau. Il constitue un liquide incolore neutre, bouillant à 128°. On peut représenter sa constitution par la formule $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O$, dans laquelle le chlore s'est substitué à un groupe HO du glycol.

Le potassium réagit très-vivement sur le glycol en dégageant de l'hydrogène; mais l'action ne tarde pas à devenir tellement vive, que le métal est porté à l'incandescence et que le liquide noircit. Avec le sodium l'action est plus lente, et il se forme une masse solide blanche cristalline qui constitue le glycol monosodé $C^2H^5NaO^2$ ou le glycol disodé $C^2H^4Na^2O^2$, suivant les quantités de sodium que l'on a employées.

Éthers du glycol. — On a tenté de réaliser la formation de l'éther du glycol en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le glycol disodé. La réaction s'accomplit à 100°; mais elle donne naissance à du chlorure d'aldéhydène et à du glycol, suivant l'équation :

$$C^2H^4Na^2O^2 + 2C^2H^4Br^2 = 2C^2H^3Br + 2NaBr + C^2H^6O^2.$$

Lorsqu'on chauffe du glycol avec du chlorure de zinc, il se forme entre autres produits, de l'aldéhyde

$$C^2H^6O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O.$$

D'autres corps prennent naissance, en même temps que l'aldéhyde, dans cette réaction très-violente. Un liquide oléagineux et très-riche en carbone surnage la couche aqueuse qui tient en dissolution de l'aldéhyde ainsi qu'une substance volatile bouillant vers 80°, soluble dans l'eau, douée d'une saveur âcre, et probablement isomérique avec l'aldéhyde.

Se fondant sur cette expérience, l'auteur avait cru pouvoir envisager l'aldéhyde comme l'éther du glycol; mais il n'a pas tardé à abandonner cette opinion, après avoir découvert le vrai éther du glycol ou l'oxyde d'éthylène, qui se forme par suite de l'action de la potasse sur le monochlorhydrate d'oxyde d'éthylène (glycol monochlorhydrique) (1).

Indépendamment de l'éther du glycol, l'auteur décrit deux combinaisons éthylées, le monoéthylglycol et le diéthylglycol, qu'il obtient de la manière suivante :

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. 4, p. 282.

Du glycol monosodé est traité par l'iodure d'éthyle. Il se forme de l'iodure de potassium et du glycol monoéthylé $C^2H^4(C^2H^5)O^2$; celui-ci est décomposé par le potassium, avec dégagement d'hydrogène, et il se forme le composé $C^2H^4K(C^2H^5)O^2$. L'iodure d'éthyle, en réagissant sur ce dernier corps, forme de l'iodure de potassium et du diéthylglycol

$$C^2H^4K(C^2H^5)O^2 + C^2H^5I = KI + \underset{\text{diéthylglycol.}}{C^2H^4(C^2H^5)^2O^2}$$

Le diéthylglycol isomérique avec l'acétal constitue un liquide éthéré doué d'une odeur agréable, d'une densité de 0,7093 à 0°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,095. Il bout à 123°,5. Il est insoluble dans l'eau.

Éthers composés du glycol. — Le *glycol diacétique* $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$, dont la préparation a été décrite plus haut, constitue un liquide incolore, neutre, doué d'une légère odeur acétique, surtout lorsqu'il est chaud. Sa densité à 0° est de 1,128. Il bout de 186° à 187°. Soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, il se dissout dans 7 fois son volume d'eau à 22°.

Le *glycol dibutyrique* $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^4H^7O)^2\end{matrix}\right\}O^2$ a été préparé en chauffant un mélange de bromure d'éthylène, de butyrate d'argent et d'acide butyrique. Le produit de la réaction a été traité par l'éther, et le liquide éthéré a été soumis à la distillation.

Le glycol dibutyrique constitue un liquide incolore bouillant vers 140°, doué d'une légère odeur butyrique, insoluble dans l'eau. La potasse et l'hydrate de baryte le saponifient avec la plus grande facilité en formant du butyrate et en régénérant le glycol.

Le *glycol distéarique* $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^{18}H^{35}O)^2\end{matrix}\right\}O^2$, préparé par l'action du bromure d'éthylène sur le stéarate d'argent, constitue de petites paillettes brillantes, légères, fusibles à 78°, et ressemblant beaucoup à la stéarine.

Le *glycol dibenzoïque* $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^7H^5O)^2\end{matrix}\right\}O^2$, préparé comme les éthers précédents, se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux droits, brillants, incolores, fusibles à 67°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il ne bout qu'à une température supérieure au point d'ébullition du mercure, mais passe sans altération à cette haute température.

Propylglycol. — On prépare ce composé en traitant le propylglycol acétique par l'hydrate de potasse. Le propylglycol acétique prend nais-

sance par l'action du bromure de propylène sur l'acétate d'argent, en présence de l'acide acétique cristallisable. Le produit de la réaction est épuisé par l'éther, et le liquide éthéré est distillé. Quand l'éther a passé le point d'ébullition s'élève; on recueille à part ce qui passe au-dessus de 140°. C'est ce liquide qui renferme le propylglycol diacétique et qui sert à la préparation du propylglycol. On peut aussi saponifier le propylglycol acétique par l'hydrate de baryte, selon le procédé qui a été décrit page 424. Le propylglycol constitue un liquide incolore, épais, doué d'une saveur sucrée. Il bout vers 190°. Sa densité à 0° est de 1,051. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool.

Le sodium s'y dissout en dégageant de l'hydrogène. Sous l'influence du noir de platine, il s'oxyde avec une extrême énergie en attirant l'oxygène de l'air. On peut modérer cette action en introduisant le propylglycol étendu d'eau dans un matras à fond plat rempli d'acide carbonique et renfermant du noir de platine. On bouche le matras incomplétement, de manière à faire pénétrer l'air lentement, par diffusion. Dans ces conditions le propylglycol s'acidifie lentement, et il se forme, quand l'opération réussit, de l'acide lactique

$$C^3H^8O^2 + O^2 = H^2O + C^3H^6O^3;$$

mais cet acide ne prend pas toujours naissance. Ordinairement l'oxydation va plus loin, et il se forme de l'acide glycolique (1), et surtout de l'acide carbonique.

L'acide nitrique attaque le propylglycol avec une extrême énergie; il se dégage des vapeurs rouges accompagnées d'acide carbonique, et il se forme de l'acide glycolique et de l'acide oxalique. C'est surtout le premier de ces acides qui prend naissance lorsque l'oxydation se fait lentement dans une éprouvette dans laquelle on superpose des couches d'acide nitrique et de propylglycol étendu.

Chauffé avec de la potasse caustique, le propylglycol s'oxyde en dégageant des torrents de gaz hydrogène pur. Le principal produit de la réaction est de l'acide oxalique. Il se forme en outre une substance d'apparence résineuse, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau.

L'hypermanganate de potasse oxyde le propylglycol. On trouve de l'acide acétique parmi les produits de cette réaction.

Lorsqu'on chauffe le propylglycol avec du chlorure de zinc, on ob-

(1) Dans une des dernières expériences que j'ai faites sur l'oxydation du propylglycol sous l'influence du noir de platine, j'ai obtenu, à l'aide d'un traitement convenable, un sel de chaux insoluble dans l'alcool, et dont la solution aqueuse s'est desséchée en une masse gommeuse. Ce sel ne m'a pas paru être du glycolate de chaux. Je n'en ai pas encore fait l'analyse. A. W.

serve une réaction analogue à celle qui s'accomplit dans les mêmes circonstances avec le glycol lui-même. Dans le récipient refroidi on recueille un liquide formé de deux couches : une couche aqueuse et une couche oléagineuse. Celle-ci, soumise à la distillation fractionnée, laisse dégager de l'aldéhyde propionique C^3H^6O.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore, le propylglycol se transforme en chlorure de propylène

$$C^3H^8O^2 + 2PCl^5 = 2POCl^3 + C^3H^6Cl^2 + 2HCl.$$

Le *propylglycol diacétique* $\left.\begin{matrix}C^3H^6\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$, dont la préparation a été indiquée plus haut, constitue un liquide neutre incolore et doué d'une légère odeur acétique, qui se manifeste surtout à chaud. Sa densité à 0° est de 1,109. Il bout à 186°. Soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, il se dissout dans environ 10 fois son volume d'eau. Les alcalis saponifient le propylglycol diacétique avec la plus grande facilité en mettant le propylglycol en liberté.

Butylglycol $C^4H^{10}O^2$. — Lorsqu'on chauffe du bromure de butylène $C^4H^8Br^2$ avec de l'acétate d'argent, en présence de l'acide acétique cristallisable, il se forme du butylglycol diacétique. En décomposant celui-ci avec de l'hydrate de potasse en poudre fine, et qu'on ajoute par petites portions, on obtient de l'acétate de potasse et du butylglycol. Le butylglycol, séparé par distillation au bain d'huile, constitue un liquide incolore, doué d'une saveur à la fois aromatique et sucrée, soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions, bouillant de 183° à 184°. Comme les glycols précédents, le butylglycol est vivement oxydé par l'acide nitrique, avec formation d'un acide de la série lactique. La potasse l'attaque à une température voisine de son point d'ébullition, avec dégagement d'hydrogène.

Le *butylglycol diacétique,* qui prend naissance par l'action du bromure de butylène sur l'acétate d'argent, constitue un liquide oléagineux soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, bouillant vers 200°, et que les alcalis dédoublent avec la plus grande facilité en acétate et en butylglycol. Il renferme $\left.\begin{matrix}C^4H^8\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$; mais son analyse indique qu'il était mélangé de butylglycol monoacétique $\left.\begin{matrix}C^4H^8\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Amylglycol $C^5H^{12}O^2$. — On prépare ce composé comme le précédent, en décomposant l'amylglycol acétique par l'hydrate de potasse. A l'état de pureté il constitue un liquide incolore, visqueux, d'une

densité de 0,987 à 0°, se prenant en une masse vitreuse solide dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Il bout à 177°. Il n'est pas doué du pouvoir rotatoire. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, il s'oxyde et se convertit en acide butylactique $C^4H^8O^3$, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique. L'acide butylactique ainsi formé est un homologue de l'acide lactique. Le sel de zinc du nouvel acide se présente sous la forme de paillettes brillantes, solubles dans 160 parties d'eau à 15°, et renfermant à l'état sec $C^4H^7ZnO^3$.

L'*amylglycol diacétique* $\left.\begin{matrix}C^5H^{10}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$, préparé par l'action du bromure d'amylène sur l'acétate d'argent en présence de l'acide acétique cristallisable, constitue un liquide incolore, neutre, insoluble dans l'eau, bouillant au-dessus de 200°, et qui se décompose facilement, au contact des alcalis, en acétate et en amylglycol. Le produit analysé renfermait de l'amylglycol monoacétique $\left.\begin{matrix}C^5H^{10}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

L'auteur termine son travail par l'exposition de considérations théoriques qui lui paraissent découler de faits qu'il a observés. Il commence par établir que les glycols se rattachent aux alcools proprement dits, sans cependant se confondre avec eux. Ils s'en rapprochent par la faculté qu'ils possèdent de former des éthers simples et composés, de dégager de l'hydrogène pur sous l'influence de la potasse, de s'acidifier en présence du noir de platine, etc. Ils s'en distinguent par leur capacité de saturation double de celle des alcools monoatomiques. Tandis que ceux-ci, pour se transformer en un éther neutre, se combinent à 1 atome d'un acide monobasique, les glycols ou alcools diatomiques se combinent dans les mêmes circonstances à 2 atomes d'un acide monobasique. Le tableau suivant exprime les rapports de composition qui existent entre les alcools et les glycols correspondants :

C^2H^6O	$C^2H^6O^2$
alcool.	glycol.
C^3H^8O	$C^3H^8O^2$
propylalcool.	propylglycol.
$C^4H^{10}O$	$C^4H^{10}O^2$
butylalcool.	butylglycol.
$C^5H^{12}O$	$C^5H^{12}O^2$
amylalcool.	amylglycol.

De même qu'on le remarque avec les alcools, on constate une sorte de régularité dans les propriétés physiques des glycols. Le tableau suivant montre qu'il en est ainsi.

TABLEAU DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES GLYCOLS.

Glycols.	Composition.	Densités à 0°.	Densités de vapeur calculées.	Densités de vapeur trouvées.	Points d'ébullition.
Glycol	$\cancel{C}^2H^6\cancel{O}^2$	1,125	2,164	2,164	197° à 197°5
Propylglycol	$\cancel{C}^3H^8\cancel{O}^2$	1,051	2,631	2,596	188° à 189°
Butylglycol	$\cancel{C}^4H^{10}\cancel{O}^2$	1,048	3,116	3,188	183° à 184°
Amylglycol	$\cancel{C}^5H^{12}\cancel{O}^2$	0,987	»	»	177°

Mais l'on remarque ici une curieuse exception, en ce qui concerne les points d'ébullition des glycols. Tandis qu'on voit ces points d'ébullition s'élever d'une manière régulière pour les alcools monoatomiques à mesure que l'on monte dans la série (H. Kopp), on les voit au contraire s'abaisser pour les glycols actuellement connus.

S'appliquant ensuite à dégager et à définir l'idée mère de ses recherches et l'influence que cette idée peut exercer sur les développements futurs de la science, l'auteur fait voir qu'il a donné la preuve expérimentale de ce point de théorie : qu'il existe en chimie des groupes organiques (radicaux) qui peuvent se substituer à plusieurs molécules d'hydrogène. L'expérience fondamentale de son travail, qui consiste dans la formation du glycol diacétique avec l'iodure ou le bromure d'éthylène, met en lumière la proposition importante qui vient d'être énoncée. Cette expérience est représentée par l'équation suivante :

$$C^2H^4Br^2 + \left[\begin{matrix} \cancel{C}^2H^3O \\ Ag \\ Ag \\ \cancel{C}^2H^3O \end{matrix}\right\}\begin{matrix}\cancel{O}\\ \\ \\ \cancel{O}\end{matrix}\Bigg] = \left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^3\cancel{O} \\ \cancel{C}^2H^4 \\ \cancel{C}^2H^3O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\cancel{O}\\ \cancel{O}\end{matrix} + 2AgBr.$$

Nous voyons dans cette réaction le gaz oléfiant se substituer à 2 atomes d'argent dans 2 molécules d'acétate d'argent, qu'il rive ainsi l'une à l'autre. Dans le glycol lui-même, le gaz oléfiant se trouve substitué à 2 atomes d'hydrogène provenant chacun de 2 molécules différentes d'eau, qui se trouvent ainsi soudées l'une à l'autre, grâce au radical $\cancel{C}^2H^4$, empiétant sur chacune d'elles. Telle est la signification de la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$ ou $\left.\begin{matrix}\cancel{C}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$, dérivée de $\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\cancel{O}^2$, et par laquelle l'auteur représente la constitution du glycol.

L'expérience qui a donné naissance à ce glycol, et qui vient d'être définie, deviendra sans nul doute une source féconde de découvertes. On sait le parti qu'en a tiré récemment M. Hofmann dans ses belles

recherches sur les polyammoniaques, dans lesquelles, à l'aide de ce même bromure d'éthylène, il a pu souder ensemble plusieurs molécules dérivées du type ammoniaque, comme M. Wurtz avait réuni en une seule plusieurs molécules dérivées du type eau.

Sur la solubilité de l'amidon, par **M. C. JESSEN** (1).

Contrairement aux indications de la plupart des livres, et comme l'a déjà montré M. Guérin-Varry (*Annales de Chimie et de Physique*, T. LVI, p. 225), l'amidon est soluble dans l'eau même à froid, pourvu que l'on ait soin de rompre par une porphyrisation les enveloppes extérieures des grains. En broyant l'amidon avec du sable et de l'eau, on obtient une solution qui, filtrée, ne montre au microscope aucune trace de matière solide, et dans laquelle l'alcool produit un précipité, et l'iode la coloration bleue caractéristique de l'amidon.

La solution ainsi préparée ne laisse rien déposer. Après quatre ou cinq jours, elle se transforme et ne renferme plus d'amidon, mais une substance qui se colore par l'iode, d'abord en violet, et puis en jaune-orange (léiocôme? dextrine?).

L'iodure d'amidon est aussi parfaitement soluble dans l'eau et plus difficilement précipitable par l'alcool que l'amidon lui-même.

Nous devons rappeler ici que M. Béchamp a décrit, il y a quelques années, une modification soluble de l'amidon, colorable en bleu pur par l'iode, et qu'il a obtenue par l'action des acides sur la fécule, et notamment en chauffant à 100° l'amidon avec de l'acide acétique pendant 1 à 2 heures (2).

Sur la cellulose amorphe, par **M. J. SCHLOSSBERGER** (3).

Du coton dissous dans la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre et précipité par une solution de sel marin, puis soigneusement lavé, pendant plusieurs semaines, à l'eau et à l'eau ammoniacale, s'est montré complétement amorphe au microscope. La teinture d'iode le colorait en violet ou en rouge de vin; une goutte d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc faisait virer cette couleur au bleu foncé.

La transformation en glucose est plus rapide pour la cellulose amorphe que pour la cellulose ordinaire.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVI, p. 497. 1859. N° 3.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. XLVIII, p. 485. 1856.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 246. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

Recherches sur la composition chimique du bois, par M. E. FREMY (1).

Pour apprécier la composition et les propriétés chimiques du bois, l'auteur croit nécessaire d'isoler et d'étudier séparément les trois parties constituantes du tissu ligneux, c'est-à-dire les fibres, le tissu cellulaire et les vaisseaux proprement dits.

Pour obtenir à l'état de pureté les vaisseaux ligneux, il a fait réagir sur le bois, en premier lieu, de la potasse étendue, qui enlève le tannin, les substances albumineuses et les matières pectiques. Il soumet ensuite le tissu organique à l'action de l'acide chlorhydrique à divers états de concentration, en commençant par l'acide étendu, et en terminant par l'acide fumant. Le tissu utriculaire se dissout en partie, et les fibres ligneuses deviennent solubles dans le réactif cupro-ammoniacal.

Un traitement à l'acide sulfurique concentré à froid achève d'enlever les parties utriculaires ou fibreuses qui ont résisté aux attaques antérieures. Des lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther complètent la préparation.

Cette partie du bois qui forme les vaisseaux et les trachées est donc caractérisée nettement par son insolubilité dans les acides concentrés et dans le nouveau réactif. Elle se dissout au contraire dans la potasse concentrée et bouillante. M. Fremy propose de la nommer *vasculose*.

Le tissu utriculaire qui forme les rayons médullaires est formé par la *paracellulose;* celle-ci, de même que la cellulose et la vasculose, est soluble dans une dissolution de potasse concentrée et bouillante.

Les fibres du bois sont au contraire insolubles dans la potasse, et c'est au moyen de ce réactif qu'on peut les obtenir à l'état de pureté.

Lorsqu'on traite par la potasse étendue des copeaux de bois, la liqueur prend une coloration jaune; la désorganisation du tissu ligneux n'a pas lieu d'abord, mais lorsque la dissolution alcaline a été amenée à un point de concentration telle qu'elle peut agir sur les rayons médullaires et sur les vaisseaux, le tissu végétal se trouve immédiatement détruit.

En reprenant la masse par l'eau, on enlève l'alcali tenant en dissolution les corps qui résultent de l'action de la potasse sur les vaisseaux et les rayons médullaires, et on laisse à l'état insoluble les fibres ligneuses, qui sont d'une blancheur parfaite lorsqu'on les a lavées à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

M. Decaisne qui a soumis à l'examen microscopique ces fibres

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 862. Mai 1859.

ligneuses, a reconnu qu'elles présentaient leurs formes ordinaires; seulement lorsque l'alcali a réagi sur elles pendant un temps trop prolongé, elles ont éprouvé une dilatation considérable, qui fait disparaître leur ponctuation caractéristique.

Elles sont blanches, se laissent feutrer facilement, et présentent les caractères d'une véritable pâte à papier.

M. Fremy propose de donner à cette substance le nom de *fibrose*.

Elle est caractérisée 1° par son insolubilité dans la liqueur alcaline qui dissout les vaisseaux et les rayons médullaires; 2° par sa solubilité dans l'acide sulfurique concentré, qui ne dissout pas les vaisseaux ligneux; 3° par son insolubilité dans le réactif cuivrique qui dissout la cellulose, et qui n'attaque les fibres ligneuses que lorsqu'elles ont été modifiées par les agents chimiques.

La fibrose se dissout, comme la cellulose, dans l'acide sulfurique; mais il ne se forme pas de la dextrine comme avec la cellulose, car lorsqu'on ajoute immédiatement de l'eau à cette liqueur acide, on voit la matière organique se précipiter aussitôt sous la forme d'une gelée épaisse et transparente.

L'auteur n'admet point dans le bois l'existence de ces matières incrustantes qui, en se déposant dans les cellules ou les fibres, viendraient augmenter la dureté du tissu ligneux.

Composition de l'enveloppe des plantes et des tissus ligneux, par M. PAYEN (1).

Les expériences suivantes ont été instituées dans le but de montrer que la cuticule n'est pas un principe immédiat unique, mais un mélange de plusieurs substances, parmi lesquelles on trouve toujours de la cellulose et de la matière azotée.

On a opéré sur l'enveloppe superficielle du fruit presque mûr du *Cucurbita pepo*, membrane cellulaire qui forme une transition organique entre la cuticule très-mince et l'épiderme à une ou plusieurs rangées de cellules.

Cette sorte de cuticule, soumise à l'action successive des divers dissolvants portés à une température voisine du point d'ébullition, a cédé un ou plusieurs principes à chacun d'eux.

L'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique ont enlevé chacun une quantité appréciable de ces principes immédiats.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 803. Mai 1859

Voici les proportions des substances obtenues par l'action de ces dissolvants sur 2gr,642, et l'analyse du résidu :

2 matières grasses dissoutes par l'éther	0,250
1 corps gras solide extrait par le sulfure de carbone	0,036
3 substances dissoutes par l'acide acétique	0,595
2 matières extraites par l'ammoniaque	0,246
3 matières insolubles = cellulose, silice + substances non déterminées	1,515
1 matière azotée (0gr,207) comprise dans les matières insolubles	
	2,642

La cuticule n'est donc pas formée d'un principe immédiat ne contenant ni matière azotée ni cellulose; ce qui a pu induire en erreur à ce sujet, c'est qu'on a employé pour *épurer* cette matière des réactifs énergiques qui l'ont altérée, comme le prouve l'expérience suivante :

La membrane épidermique du fruit du *Cucurbita pepo*, traitée par l'acide chlorhydrique à $\frac{1}{10}$ en ébullition, pendant trente minutes, puis soumise aux réactions successives de l'oxyde ammoniacal, de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, de la solution de potasse, de l'éther et de l'alcool, fut soumise au même traitement par l'acide azotique, comparativement avec la membrane de semblable origine, préalablement traitée par les mêmes dissolvants, plus le sulfure de carbone, qui enlevait la substance grasse consistante, mais moins le réactif de Schweizer, afin de ménager la cellulose, partie constituante de la membrane normale.

Les deux membranes, soumises dans le même bain-marie à l'action de l'acide azotique de 1,2 de densité pendant vingt-quatre heures, donnèrent les produits de transformation indiqués par M. Mitscherlich. Mais tandis que, dès les premières heures, la membrane privée de cellulose perdait peu à peu ses formes, se maintenait à la surface du liquide, éprouvait une sorte de demi-fusion pâteuse, puis enfin une dissolution presque totale, la membrane protégée par la cellulose en grande partie résistante, conservait ses formes et sa structure, tout en laissant dissoudre les matières plus attaquables, notamment la substance encore indéterminée transformable en divers acides.

Non-seulement la matière privée de cellulose et traitée par les divers réactifs ne peut pas représenter la cuticule normale, mais encore il est impossible de la considérer comme un principe immédiat extrait de la cuticule.

En effet, si l'on soumet la membrane épurée à l'action successive du sulfure de carbone, de l'acide acétique cristallisable, à la température

d'ébullition, puis de l'ammoniaque saturée, et chaque fois jusqu'à épuisement complet, et si l'on en fait l'analyse élémentaire afin d'évaluer par le poids de l'azote la quantité de matière azotée qu'il représente, on arrive aux résultats suivants sur 1gr,290 de cuticule épurée :

Matière grasse consistante, extraite par le sulfure de carbone	0,074	= 5
Substance dissoute par l'acide acétique	0,122	= 8,1
Substance dissoute par l'ammoniaque	0,021	= 1,4
Matière azotée insoluble que représente le dosage d'azote	0,170	= 13,7
Membrane, déduction faite des trois matières dissoutes	1,290	

La substance dont il s'agit constitue par conséquent un mélange complexe, ne contenant pas moins de cinq matières préexistantes ou formées en partie par l'action des réactifs sur un nombre égal de principes immédiats distincts.

Recherches sur le sucre fondu et sur un principe nouveau, le saccharide, par M. A. CÉLIS (1).

Si l'on chauffe rapidement le sucre à la température de 160° et si, après la fusion, on maintient pendant quelque temps l'action de la chaleur, la totalité du sucre ne tarde pas à changer d'état. Cette altération se produit sans perte de poids; le sucre altéré est donc formé des mêmes éléments et en même nombre que le sucre cristallisable : l'arrangement seul a changé.

Le sucre fondu offre l'apparence du sucre de fruit;

Par sa fusion il a perdu pour moitié la propriété de fermenter;

Un poids donné de sucre fondu ne réduit que la moitié de la quantité de liqueur cupro-potassique qui serait employée pour un poids égal de glucose ou de sucre interverti;

Les acides étendus modifient le sucre fondu de telle sorte, qu'après leur action il se comporte en présence du ferment et des réactifs réductibles comme le glucose ordinaire.

L'auteur conclut de ces faits que la fermentation sépare du sucre fondu une substance nouvelle, moins hydratée que le sucre, qu'il nomme *saccharide*.

Sa formation est facile à expliquer, si on la représente par $C^{12}H^{10}O^{10}$ (2), d'après l'équation :

$$2(C^{12}H^{11}O^{11}) = C^{12}H^{10}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 1062. Juin 1859.

(2) Cette formule n'a pu être vérifiée par aucune analyse.

Sous l'influence de la chaleur le sucre se dédouble : une moitié perd de l'eau, et cette eau, au lieu de se dégager, change l'autre moitié en glucose.

Si, connaissant la quantité de saccharide contenue dans une liqueur, on examine celle-ci au saccharimètre, on reconnaît que la saccharide est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire est de + 15° environ; elle en acquiert un très-prononcé à gauche par l'action des acides.

Lorsqu'on évapore la dissolution de saccharide soit à feu nu, soit dans le vide, on obtient un sirop qui, conservé pendant plus d'une année dans un lieu sec, n'a donné aucun signe de cristallisation.

Ce sirop ne représente pas entièrement la matière contenue dans la dissolution obtenue par la fermentation du sucre fondu; car l'eau, surtout à la température de l'ébullition, transforme lentement la saccharide à la manière des acides. C'est pourquoi cette substance, d'abord dextrogyre, peut devenir inactive et même lévogyre.

Le sucre fondu fournit une déviation à droite de + 35 à + 38°; cette déviation est très-rapprochée de celle qu'indiquerait un mélange à parties égales de glucose et de saccharide.

Le pouvoir rotatoire du sucre fondu interverti donne également des indications dans le même sens.

Le rapport simple qui existe dans le sucre fondu entre les deux substances qui le composent pouvait faire penser que ces deux substances s'y trouvaient à l'état de combinaison; mais toutes les expériences faites au moyen des dissolvants ont été contraires à cette opinion.

Sur la constitution de la solanine, par M. O. GMELIN (1).

La solanine n'est pas un alcaloïde, et les quantités variables d'azote qu'on y trouve sont dues à des impuretés. Elle renferme en moyenne 62,19 de carbone et 8,72 d'hydrogène.

Elle se comporte comme une glucoside, et se dédouble sous l'influence des acides minéraux étendus, et déjà à une température de 50°, en *solanidine*, qui se combine avec l'acide employé, et en sucre de raisin. 100 parties de solanine fournissent en moyenne 65,25 de sucre.

La solanidine est peu soluble dans un excès d'acide; une addition d'ammoniaque la dissout d'abord et la précipite ensuite à l'état cristallin. Ce précipité se dissout très-difficilement dans l'alcool; mais une fois dissous, ou lorsqu'il a été préalablement desséché à l'air, il peut facilement cristalliser dans l'alcool.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 167. [Nouv. sér., T. XXXIV.]

La solanidine desséchée sur l'acide sulfurique renferme 82,00 de carbone et 10,71 d'hydrogène. Elle se volatilise dans un courant d'acide carbonique; elle se colore en jaune à 100°.

Le chlorhydrate s'obtient en aiguilles jaunâtres; il donne un précipité avec le chlorure de platine, mais ce précipité est soluble dans l'alcool. Le chlorhydrate a fourni à l'analyse, en moyenne, les résultats suivants :

Carbone	73,82
Hydrogène	10,13
Chlore	8,51

En partant de ces diverses analyses, l'auteur propose pour la solanine et pour la solanidine des formules très-compliquées, qu'il ne regarde d'ailleurs pas lui-même comme suffisamment justifiées. Les principaux résultats qu'il a communiqués dans son travail ont été consignés dans une lettre adressée à M. Liebig à la date du 2 juin 1858, par conséquent bien avant la publication récente de M. Zwenger (*Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 353.)

Sur une matière colorante jaune retirée des feuilles du sarrasin (Polygonum fagopyrum), par **M. Edward SCHUNCK** (1).

Le sarrasin (*Polygonum fagopyrum*), plante cultivée dans certains pays, a été signalé dans ces dernières années comme apte à fournir une matière colorante bleue, analogue à l'indigo. En cherchant à vérifier ce fait, M. Schunck n'a pu parvenir à isoler aucune matière bleue de ce genre; mais il a retiré des feuilles de la plante une substance colorante jaune et cristallisée.

Pour l'obtenir on laisse la plante atteindre toute sa force, on en détache les feuilles, et on traite celles-ci par l'eau bouillante; la décoction filtrée est traitée par une quantité d'acétate de plomb suffisante pour la clarifier, mais insuffisante pour précipiter la matière colorante. Cela fait, on filtre à l'ébullition, on ajoute de l'acide acétique, et l'on obtient par le repos des aiguilles. Ces cristaux, redissous dans l'alcool, se déposent par l'évaporation en une masse d'aiguilles cristallines d'une couleur jaune pâle.

Cette substance est entièrement neutre, elle brûle sur la lame de platine, se décompose par la chaleur, en donnant une huile empyreumatique; elle se dissout peu dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, et en grande quantité dans l'alcool. Elle se dissout dans l'acide

(1) *Chemical Gazette*, n° 399, p. 201. Juin 1859.

sulfurique concentré, et l'eau la précipite de cette solution. A chaud cet acide la décompose; l'acide nitrique la transforme en acide oxalique; le chlore la change en un produit résineux. Elle se dissout aisément dans les solutions alcalines ou alcalino-terreuses, et les acides la précipitent de ces solutions. Celles-ci cependant semblent s'altérer à la longue sous l'influence de l'air; car au bout d'un certain temps les acides n'y forment plus de précipités.

La solution aqueuse de cette substance donne les réactions suivantes: avec l'acétate d'atumine, précipité jaune floconneux; avec le protosulfate de fer, coloration verdâtre qui fonce peu à peu en même temps qu'il se dépose une poudre vert foncé; avec le perchlorure de fer, coloration brun olive; avec l'acétate de plomb, précipité jaune tirant sur l'orange; avec l'acétate de cuivre, coloration jaune verdâtre, et formation, à l'ébullition, d'un précipité qui se redissout presque entièrement à froid.

Elle semble d'ailleurs teindre parfaitement le calicot; elle ne teint ni la soie ni la laine.

L'analyse conduit pour le sel de plomb à la formule $C^{30}H^{18}O^{18},2PbO$, et pour la substance elle-même, $C^{30}H^{20}O^{20}$.

Elle paraît identique à la *rutine* découverte par M. Weiss dans le *Ruta graveolens*, et à l'*ilixanthine* trouvée par M. Moldenhauer dans l'*Ilex aquifolium*.

Sur l'andirine, ou résine de l'Andira anthelmintica, par **M. Théodore PECKOLT** (1).

Le bois d'*Andira anthelmintica* cause aux artisans qui l'emploient des accidents fâcheux : inflammation des yeux, contraction de l'œsophage, etc.; l'auteur s'est préoccupé de rechercher le principe actif, cause de ces accidents. Il a retiré de ce bois une résine soluble dans l'alcool, qu'il nomme *andirine*, substance très-amère, soluble dans les liqueurs alcalines, l'acide sulfurique concentré, l'acide nitrique, les huiles essentielles et les corps gras. Cette résine possède d'ailleurs des propriétés thérapeutiques définies.

Sur l'hématoxyline, par **M. O. HESSE** (2).

D'après M. Erdmann, l'hématoxyline se combine à l'ammoniaque

(1) *Archiv der Pharmacie*, T. XCVI, p. 37.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 332. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859. — Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 191. Février 1859.

en perdant de l'hydrogène et en fixant de l'oxygène. La formule proposée par ce chimiste pour le produit de cette réaction a été modifiée par Gerhardt, et M. Hesse s'est imposé la tâche de vérifier si l'expérience confirmerait les suppositions de Gerhardt.

Le composé ammoniacal s'obtient en dissolvant 10 à 12 grammes d'hématoxyline dans une quantité d'ammoniaque insuffisante pour former de l'hématéate d'ammoniaque, et en laissant évaporer la solution dans une capsule où l'on ajoute de temps en temps de l'ammoniaque. Au bout de deux ou trois jours il s'est formé des cristaux que l'on ne peut pas purifier en les faisant cristalliser de nouveau, parce qu'ils se décomposent très-facilement et dégagent de l'ammoniaque. Quand la substance est pure, elle donne une solution incolore lorsqu'on la fait bouillir avec du bisulfite d'ammoniaque.

Les analyses que M. Hesse a faites de ce produit s'accordent avec la formule

$$C^{32}H^{9}(AzH^{4})O^{10} + 8HO.$$

Le composé, débarrassé de toute son ammoniaque par dessiccation à 130°, a donné à l'analyse des nombres correspondant à la formule

$$C^{32}H^{10}O^{10}$$

et qui sont les mêmes que ceux que donne l'alizarine sublimée.

L'hématéate d'ammoniaque donne avec le bisulfite d'ammoniaque un précipité gélatineux soluble à l'ébullition. On pouvait espérer que dans ces conditions il se reproduirait de l'hématoxyline, selon l'équation :

$$C^{32}H^{10}O^{10} + 4HO + S^{2}H(AzH^{4})O^{6} = C^{32}H^{14}O^{12} + S^{2}H(AzH^{4})O^{8}.$$

Mais l'expérience ne donne pas raison à cette hypothèse.

Quant à la constitution de l'hématéine, l'auteur incline à admettre que ce corps acide, tel qu'il l'a obtenu, est l'anhydride d'un acide bibasique

$$\left.\begin{matrix}C^{32}H^{10}O^{8}\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{4}$$

qui serait l'hématéine de M. Erdmann.

Sur les corps du groupe humique provenant des écorces du quinquina, par M. O. HESSE (1).

M. Reichel (2) a trouvé dans de vieilles écorces de quinquina Huan-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 341. [Nouv. sér., T. XXXIII.] Mars 1859.

(2) Reichel, *Ueber Chinarinden und deren chemische Bestandtheile*. Leipzig, 1856.

noco une matière brune dont les propriétés diffèrent de celles de l'acide humique de la tourbe, et qu'il a désignée par le nom de *lignoïne*.

L'analyse qui en a été faite par M. Hesse s'accorde très-bien avec la formule $C^{40}H^{23}AzO^{16}$.

La lignoïne se dissout facilement dans les carbonates alcalins; sa solution n'absorbe pas l'oxygène de l'air à la température ordinaire. Bouillie avec de la potasse caustique, elle dégage de l'ammoniaque et se transforme en un corps renfermant $C^{40}H^{20}O^{16}$, et dont la composition est la même que celle du rouge quinovatique de M. Hlasiwetz (1) et celle du phlobaphène (2).

M. Reichel a trouvé aussi dans le quinquina rouge une matière analogue.

Il paraîtrait donc que les écorces de cinchona et des espèces voisines renfermeraient une matière brune humique de la composition $C^{40}H^{20}O^{16}$, et différente du rouge cinchonique de Schwarz.

Sur la constitution de l'hydrobenzamide et de l'amarine, par M. A. BORODINE (3).

M. Borodine a étudié l'action de l'iodure d'éthyle sur l'hydrobenzamide et sur l'amarine, pour chercher à se rendre compte de la différence qui existe entre la constitution de ces deux corps, et en général entre celle des hydramides et celle des bases qui en dérivent et qui sont isomériques avec elles.

L'hydrobenzamide étant maintenue pendant quelques heures à une température de 80 à 100°, avec un peu plus de deux équivalents d'iodure d'éthyle, se colore en brun, et se concrète en une masse offrant l'aspect de la térébenthine. Cette substance a été purifiée par évaporation, dissolution dans l'alcool, précipitation fractionnée par l'eau, filtration à travers un linge, nouvelle dissolution, traitement au noir animal et évaporation. Elle possède l'aspect d'une résine; elle est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, décomposable au-dessus de 150°. Sa solution alcoolique donne, avec l'azotate d'argent, un précipité d'iodure d'argent.

Quand on traite la solution alcoolique par l'oxyde d'argent ou l'hydrate d'oxyde de plomb, il se produit un liquide alcalin qui laisse à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LXXIX, p. 129.

(2) Reichardt, *Ueber Chinarinden*. Brunswick.

(3) *Bulletin de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, T. XVII, p. 38. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 78. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Avril 1859.

l'évaporation une masse visqueuse, presque insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'éther. L'analyse de ce corps a donné des nombres se rapprochant en partie de ceux exigés par la formule $C^{50}H^{28}Az^2O^2$.

L'auteur regarde ce corps comme dérivé de deux molécules d'oxyde d'ammonium, et comme renfermant trois molécules du radical diatomique $C^{14}H^6$ et deux molécules d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ [C^{14}H^6]'' \end{matrix}\right\} \\ Az\left\{\begin{matrix} [C^{14}H^6]'' \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = C^{50}H^{28}Az^2O^2.$$

L'hydrobenzamide serait alors

$$\left.\begin{matrix} Az\left\{\begin{matrix} C^{14}H^6 \\ C^{14}H^6 \end{matrix}\right\} \\ Az\left\{C^{14}H^6\right. \end{matrix}\right\} = C^{42}H^{18}Az^2 \text{ (1)}.$$

L'iodure obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'hydrobenzamide, doit être représenté par $Az^2(C^{14}H^6)^3(C^4H^5)^2I^2 = C^{50}H^{28}Az^2I^2$. La quantité d'iode trouvée à l'analyse s'accorde en effet avec cette formule.

En traitant une solution alcoolique de l'iodure par du sulfate d'argent, M. Borodine a obtenu le sulfate de la base $C^{50}H^{28}Az^2O^2,S^2O^6$ sous forme d'une masse résineuse fusible à 100°, soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. La potasse le décompose et met la base en liberté avec formation de sulfate de potasse.

Par la réaction du diiodure sur l'azotate d'argent, on a obtenu l'azotate de la base. En traitant par l'acétate de potasse la solution alcoolique de l'azotate, il s'est produit de l'azotate de potasse, et l'acétate de la base est resté en dissolution. Les deux sels offrent l'aspect de masses résineuses.

L'amarine chauffée pendant plusieurs heures, de 80 à 100°, avec un équivalent d'iodure d'éthyle, se concrète en une masse jaune, soluble dans l'alcool à 60° de l'alcoomètre centésimal. La solution, colorée en brun par une petite quantité de triiodure d'éthyle (?), laisse déposer par évaporation d'abord des aiguilles soyeuses, rayonnées d'iodhydrate d'amarine, et plus tard des prismes rhomboïdaux obliques d'iodhydrate de diéthylamarine. Ces derniers peuvent être séparés et purifiés par une nouvelle cristallisation. Leur formation s'explique par l'équation suivante :

$$2C^{42}H^{18}Az^2 + 2C^4H^5I = C^{42}H^{18}Az^2,IH + C^{42}H^{16}(C^4H^5)^2,I.$$

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 183.

L'iodhydrate de diéthylamarine est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'iodhydrate d'amarine, mais presque insoluble dans l'éther. Il fond vers 205° en un liquide huileux, qui se prend en une masse résineuse vers 150°.

CHIMIE ANIMALE

Sur la présence de l'urée dans les organes des plagiostomes, par M. G. STAEDELER (1).

MM. Staedeler et Frerichs ont fait connaître ce fait remarquable, que les plagiostomes se distinguent de tous les autres poissons par la présence de l'urée dans tous leurs organes.

Plusieurs nouvelles observations de M. Staedeler viennent confirmer cette découverte. L'eau dans laquelle avait été cuite une raie (*Raja clavata*) pêchée à Marseille a fourni, après traitement convenable, de grandes quantités de nitrate d'urée.

Une autre raie (*Raja Batis*), venant du Havre, renfermait de l'urée en quantité considérable dans tous ses organes, muscles, foie, reins, pancréas, testicules, etc., et jusque dans les yeux. On n'a pas trouvé trace d'acide urique.

Deux torpilles (*Torpedo ocellata* et *T. marmorata*) envoyées de Gênes ont aussi fourni beaucoup d'urée.

Cette urée, en raison de l'absence d'acide urique, pourrait provenir d'un dédoublement de la créatine, avec fixation de deux molécules d'eau, en urée et sarcosine :

$$\underset{\text{créatine.}}{C^8H^9Az^3O^4} + 2HO = \underset{\text{urée.}}{C^2H^4Az^2O^4} + \underset{\text{sarcosine.}}{C^6H^7AzO^4}.$$

Analyse de la bile d'un kangourou femelle, par M. J. SCHLOSSBERGER (1).

Voici, d'après l'auteur, la composition de cette bile :

Eau	85,87	85,87
Mucus et matière colorante	4,34	14,13
Cholestérine et graisse	1,09	
Sels des acides de la bile	7,59	
Perte et autres sels	1,11	
		100,00

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 58, 1859, n° 1.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 244. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

La soude était l'alcali dominant; les sels, séchés à 120°, ont donné avec un mélange de nitrate et de carbonate de baryte, 18,001 % de sulfate de baryte, correspondant à 2,47 % de soufre. La bile du kangourou est donc une des plus pauvres en acide taurocholique.

Sur la fibroïne des fils d'araignée (sérieine), par M. J. SCHLOSSBERGER (1).

Les fils d'araignée se comportent vis-à-vis des solutions ammoniacales d'oxyde de cuivre et d'oxyde de nickel exactement comme la soie : ils s'y dissolvent avec la plus grande facilité. On pourrait désigner la substance des toiles d'araignée sous le nom de *séricine*, et laisser le nom de fibroïne à la matière qui constitue l'éponge, et qui possède des caractères entièrement différents.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 245. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

CHIMIE MINÉRALE

Sur l'état actif et passif de l'oxygène et de l'hydrogène, par M. OSANN (1).

L'auteur énumère les diverses circonstances connues qui donnent lieu à la formation de l'ozone, savoir : l'étincelle électrique, l'électrolyse de l'eau, le phosphore, la lumière, le contact du platine et d'autres métaux précieux. En ce qui concerne la transformation de l'oxygène en ozone sous l'influence du platine (Schönbein), l'auteur indique l'expérience suivante :

Dans un tube de verre horizontal on introduit de l'éponge de platine, on y fait passer un courant d'oxygène, on chauffe légèrement pour chasser l'eau que le platine condense dans ses pores, et on laisse refroidir dans le courant d'oxygène. Après avoir été en contact avec ce gaz du jour au lendemain, l'éponge de platine prend la propriété de bleuir l'amidon ioduré. L'auteur attribue ce fait à la présence de l'oxygène ozoné dans les pores du platine.

Dans plusieurs mémoires antérieurs il avait signalé une modification particulière de l'hydrogène (2), douée de propriétés réductrices plus énergiques que la modification ordinaire et qu'il appelle hydrogène ozoné. Cet hydrogène ozoné prend naissance, d'après l'auteur, dans les circonstances suivantes :

1° Par l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu. On se sert du produit de la distillation de l'acide de Nordhausen après avoir rejeté les premières portions. Une solution de sulfate d'argent mise en contact avec 100 vol. de cet hydrogène électrolytique en absorbe en moyenne 1,24 vol., en laissant déposer de l'argent métallique.

2° Par l'action du platine sur l'hydrogène. On dirige sur de l'éponge de platine humide un courant d'hydrogène, en chauffant légèrement pour chasser la vapeur d'eau; on laisse refroidir, en maintenant le métal dans une atmosphère d'hydrogène. Ce platine introduit dans une solution de sulfate d'argent en sépare de l'argent métallique.

3° Lorsqu'on se sert d'un morceau de charbon privé de fer et de

(1) *Verhandlungen der Würzburger phys. med. Gesellschaft*, T. X, p. 3.— *Chemisches Centralblatt*, nouv. s., T. IV, p. 372.

(2) A ma connaissance, c'est M. Jamin qui a appelé le premier l'attention des chimistes sur cet état particulier de l'hydrogène. A. W.

soufre comme électrode négative, l'électrolyte étant de l'acide sulfurique étendu, le charbon condense de l'hydrogène. Lorsqu'on le plonge dans une solution de sulfate d'argent, il en sépare de l'argent métallique.

Sur le perchlorure de phosphore, par M. R. WEBER (1).

Un grand nombre d'oxydes naturels ou artificiels sont décomposés par le perchlorure de phosphore, avec production des chlorures correspondants et de chloroxyde de phosphore.

L'acide silicique obtenu par la calcination de la silice gélatineuse est attaqué au rouge par le perchlorure de phosphore; il se condense un liquide que l'eau décompose avec dégagement de vapeurs acides et formation de silice gélatineuse. Ce liquide constitue sans doute un mélange de chloroxyde de phosphore et de chlorure de silicium.

Les acides stannique et titanique sont décomposés de la même manière par le perchlorure de phosphore. La décomposition qu'éprouve l'alumine dans les mêmes circonstances est fort intéressante. Il se forme du chloroxyde de phosphore, et il se condense près du tube chauffé au rouge une combinaison de chlorure d'aluminium et de perchlorure de phosphore

$$AlCl^3 + PCl^5.$$

L'auteur a obtenu directement cette combinaison par l'union des deux chlorures. Elle est presque incolore, fusible, et plus volatile que chacun des deux chlorures pris isolément. Un certain nombre de minéraux, tels que le fer chromé, la franklinite et le spinelle, sont également attaqués par le perchlorure de phosphore.

Les oxydes de cadmium, de manganèse, de cobalt, la magnésie, l'oxyde de chrome calciné lui-même, se transforment en chlorures lorsqu'on les chauffe légèrement dans la vapeur de perchlorure de phosphore. La réaction est accompagnée d'un dégagement de lumière.

Avec l'oxyde de fer il se forme, comme avec l'alumine, un chlorure double

$$Fe^2Cl^3 + PCl^5$$

qu'on peut aussi préparer directement par l'union des deux chlorures.

Beaucoup de combinaisons oxygénées moins stables que les précédentes décomposent le perchlorure de phosphore à la température or-

(1) *Monatsbericht der Koeniglichen Preuss. Akademie der Wissenschaften*, p. 229. Février 1859.

dinaire. Tels sont les acides iodique, arsénieux, arsénique, molybdique.

M. Bloch, ayant fait passer des vapeurs de perchlorure de phosphore sur de l'acide phosphorique anhydre, a obtenu un liquide qu'il a envisagé comme une combinaison des deux corps. D'après les analyses de l'auteur, ce liquide n'est autre chose que le chloroxyde de phosphore de M. Wurtz (PCl^3O^2).

Sur l'acide bromarsénieux, par M. WALLACE (1).

Sous le nom d'acides chlorarsénieux et iodarsénieux, l'auteur a déjà fait connaître deux corps correspondant à l'acide arsénieux, et dans lesquels un équivalent d'oxygène de celui-ci est remplacé par du chlore ou de l'iode. Il annonce avoir obtenu un composé analogue avec le brome.

On obtient aisément le tribromure d'arsenic en introduisant dans du brome, peu à peu, un excès d'arsenic métallique en poudre. Aussitôt qu'il arrive au contact du brome, l'arsenic prend feu. En distillant on obtient le bromure très-pur, sous la forme d'une masse blanche fibreuse et cristalline. Lorsqu'on fait fondre une grande quantité de ce bromure, il se dépose en beaux cristaux, mesurant quelquefois un pouce de long, et dont il est facile de séparer la partie encore liquide.

Acide bromarsénieux. — Le tribromure d'arsenic fondu dissout une grande quantité d'acide arsénieux et forme ainsi un liquide foncé, légèrement visqueux et se solidifiant beaucoup moins vite que le bromure. Ce liquide, distillé jusqu'à ce qu'il soit devenu épais, et abandonné au refroidissement, se sépare, à la température de 65° C., en deux couches dont la plus dense est très-visqueuse. La couche supérieure est formée d'acide bromarsénieux, tandis que l'inférieure renferme ce corps en combinaison avec l'acide arsénieux. Ainsi obtenu, l'acide bromarsénieux forme une masse demi-solide, onctueuse, d'une couleur foncée. Il correspond à la formule $AsBrO^2$ ou $AsBr^3 + 2AsO^3$. La masse visqueuse paraît correspondre à la formule $3AsBrO^2 + AsO^3$ ou $AsBr^3 + 3AsO^3$. Ces corps se décomposent par la chaleur.

Action de l'eau sur le bromure d'arsenic. — Le bromure d'arsenic ne peut se dissoudre dans l'eau sans donner un précipité blanc. Il faut trois parties d'eau bouillante pour opérer une solution complète; une quantité moindre suffit si elle renferme de l'acide bromhydrique; la solution bouillante laisse déposer des cristaux octaédriques d'acide arsé-

(1) *Philosophical Magazine*, n° 114, T. XVII, p. 261. Avril 1859.

nieux. Si la quantité d'eau est insuffisante pour tout dissoudre, la partie restante se transforme en acide bromarsénieux.

Acide bromarsénieux hydraté. — Une solution aqueuse froide de bromure d'arsenic, fortement acidulée par l'acide bromhydrique, laisse déposer, par l'évaporation sur l'acide sulfurique, un hydrate de la formule $AsBrO^2,3HO$, sous la forme de cristaux minces, blancs et nacrés. Cette même solution acide, faite à l'ébullition, donne par le refroidissement non pas de l'acide arsénieux, mais un précipité blanc, nacré, résultant de la combinaison de l'acide arsénieux avec l'acide bromarsénieux hydraté. Par chaque équivalent d'arsenic ces cristaux en renferment trois d'eau; ils se décomposent lorsqu'on les chauffe longtemps au bain-marie.

L'acide bromarsénieux ne semble pas se combiner aux bromures alcalins.

Mémoire sur la réduction des chlorures de barium, de strontium et de calcium. Alliages de ces métaux, par **M. H. CARON** (1).

Jusqu'ici on n'était pas encore parvenu à décomposer par le sodium les chlorures des métaux alcalino-terreux autres que le magnésium. L'auteur y est parvenu en ajoutant au sodium un métal étranger, tel que le plomb, l'étain, le bismuth, l'antimoine, etc. Les alliages de sodium avec ces métaux se font en général avec facilité, mais souvent avec un violent dégagement de chaleur et de lumière, ce qui nécessite l'emploi de précautions particulières pendant leur préparation.

La présence du métal associé au sodium facilite singulièrement la réduction des chlorures de calcium, de barium et de strontium. Ces métaux mis en liberté forment des alliages avec le métal qu'on avait combiné au sodium.

Pour réduire un des chlorures dont il s'agit, il suffit de le faire fondre dans un creuset ordinaire et d'y ajouter, lorsque le chlorure est parfaitement liquide et bien rouge, un des alliages de sodium préparé d'avance. On chauffe encore quelques instants pour donner le temps au métal de se rassembler; puis on retire du feu. Les alliages formés ne contiennent que des traces de sodium quand ils sont convenablement préparés. Voici l'analyse de quelques-uns de ces alliages :

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 440. Février 1859.

Plomb et calcium.		*Antimoine et calcium.*		*Bismuth et barium.*	
Calcium	17,10	Calcium	7,60	Barium	28,00
Plomb	81,10	Antimoine p. d.	92,40	Bismuth p. d.	72,00
Sodium	0,32				
Silicium et étain	0,52		100,00		100,00
Magnésium	0,38				
Perte	0,58				
	100,00				

Il est possible d'obtenir ces alliages en une seule opération sans employer du sodium. Il suffira par exemple, pour obtenir un alliage d'étain et de barium, de faire un mélange intime de carbonate de soude, de charbon, de chlorure de barium et d'étain en poussière, et de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de sodium. On comprend facilement la réaction : le carbonate de soude et le charbon produisent du sodium, qui s'allie à l'étain et réduit le chlorure de barium.

Les alliages ainsi formés constituent de véritables combinaisons que la chaleur ne détruit pas. Ils s'oxydent vivement à l'air, et décomposent l'eau très-énergiquement lorsqu'ils contiennent plus de 5 % de métal alcalin; le métal étranger non attaqué reste à l'état de poudre noire.

Les alliages de barium, de strontium et de calcium avec l'antimoine dégagent dans l'eau de l'hydrogène très-riche en antimoine. Un litre de gaz préparé avec l'alliage de calcium, bien qu'il renfermât un certain excès d'hydrogène, a donné à l'analyse 1gr,768 d'antimoine.

Lorsque dans un creuset de fer ou de fonte bien couvert on fait fondre un mélange de chlorure de calcium et de sodium en proportions telles qu'il y ait un grand excès de sodium, et qu'on a soin de ne pas élever la température au-dessus du point de volatilisation du sodium, on obtient un alliage de sodium et de calcium qui peut perdre tout son sodium par la distillation dans un vase de fer; mais alors le calcium reste à l'état d'éponge, sur laquelle les causes d'oxydation agissent avec une telle énergie, qu'on ne peut plus fondre le métal sans le détruire presque entièrement.

Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse,
par **M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES** (1).

Nous avons déjà fait connaître quelques observations de M. Péan de Saint-Gilles relatives à l'action oxydante du permanganate de po-

(1). *Annales de Chimie et de Physique*, T. LV, p. 374. Mars et avril 1859.

tasse. L'auteur ayant publié depuis un mémoire étendu sur ce sujet, nous allons présenter sommairement les résultats auxquels il est arrivé.

Il s'est servi dans ses essais d'une solution titrée renfermant 25 grammes de permanganate de potasse en cristaux pour 2 litres d'eau. Pour apprécier l'excès de permanganate employé dans une réaction donnée, il a fait usage d'une solution titrée de sulfate ferreux renfermant par litre 100 grammes de cristaux de vitriol vert et 100 centimètres cubes d'acide sulfurique dépouillé de tout composé nitreux.

Pour évaluer le titre du permanganate, on énonce ordinairement le volume de cette liqueur auquel correspond 1 gramme de fer métallique; il serait plus commode de prendre pour base du titre l'oxygène que le permanganate abandonne aux corps réducteurs, et c'est de cette façon que l'auteur a exprimé le résultat de ses analyses.

Quant à la détermination expérimentale du titre, on l'effectue au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, sel bien cristallisé et qui s'obtient facilement à l'état de pureté. L'auteur préfère ce procédé à celui qui consiste à se servir du fer métallique et de l'acide sulfurique étendu.

Iode et acide iodhydrique. — Le permanganate cède à l'iode libre 5 équivalents, aux iodures 6 équivalents d'oxygène, pour former l'acide iodique IO^5HO, qui est sans action sur le sulfate ferreux acide ou dilué; il est bon d'opérer en présence d'un carbonate ou d'un bicarbonate alcalin; lorsque la coloration rouge du liquide surnageant le précipité d'oxyde brun indique le terme de la réaction, on ajoute un excès d'acide sulfurique et de sulfate de fer en volume suffisant pour tout dissoudre.

L'oxydation de l'iode est aussi facile à réaliser que celle des iodures; il faut dissoudre l'iode dans une petite quantité de lessive caustique pure, y ajouter ensuite quelques cristaux d'un bicarbonate alcalin et doser l'iodure produit.

Acide hyposulfurique. — Les hyposulfates purs n'exercent aucune action sur le permanganate.

Sulfites et hyposulfites. — Les sulfites et les hyposulfites réagissent sur le permanganate en présence d'un excès d'acide; il en résulte un mélange d'acide sulfurique et d'acide hyposulfurique dont les proportions se rapprochent sensiblement du rapport de 4 : 1.

L'oxydation est plus complète en présence des alcalis caustiques ou carbonatés; ainsi l'hyposulfite de soude absorbe environ 98 à 99/100 de l'oxygène nécessaire pour le transformer entièrement en sulfate; il ne reste plus que des traces d'hyposulfate.

Acide sulfhydrique. — Il tend à se transformer en sulfate au contact du permanganate; néanmoins il se produit souvent un dépôt de soufre, qui reste intimement mélangé avec le précipité d'oxyde de manganèse, et qu'on ne peut faire disparaître par une digestion prolongée avec le réactif oxydant.

Acide hypophosphoreux. — L'hypophosphite de baryte se rapproche des hyposulfites par son action sur le permanganate.

Au contact des acides et des alcalis, il absorbe une proportion d'oxygène insuffisante pour transformer complétement le phosphore en acide phosphorique.

Acide nitreux. — Le permanganate n'est pas décoloré par les nitrites alcalins; il suroxyde au contraire l'acide nitreux libre. Le résultat n'est exact que lorsqu'on ajoute un excès de permanganate et qu'on fait ensuite usage du sulfate de fer titré. Si la solution n'est pas acide, il faut y introduire peu à peu une solution d'acide sulfurique étendu d'eau; l'acide nitreux est entièrement transformé en acide nitrique par le permanganate.

Acide arsénieux. — M. Bussy a montré que cet acide se transforme complétement en acide arsénique; mais comme il se produit un sel manganique fortement coloré lorsque la dissolution est concentrée, il se servait de liqueurs très-étendues. On peut agir avec la liqueur titrée de permanganate, si l'on a soin d'ajouter un excès de permanganate suffisant et qu'on décolore ensuite par le sulfate de fer; l'absorption d'oxygène est aussi complète dans un milieu alcalin que dans un milieu acide.

Dans la deuxième partie de son travail, l'auteur décrit l'action du permanganate de potasse sur divers composés organiques.

Les uns résistent à l'oxydation pendant un temps assez long (acides acétique, butyrique, valérique, benzoïque, camphorique, etc.); d'autres sont transformés en eau et en acide carbonique comme par une véritable combustion (acides oxalique et formique); mais le plus grand nombre subit une décomposition moins avancée.

Il se forme le plus souvent une sorte de dédoublement qui donne naissance à plusieurs produits simultanés; l'acide carbonique se trouvant à peu près constamment parmi ces produits, on l'a dosé en recueillant le gaz sur le mercure dans une cloche graduée, et en l'agitant ensuite avec une dissolution de potasse.

Acide oxalique. — Comme l'a prouvé M. Hempel, cet acide se décompose en acide carbonique et en eau; la condition essentielle pour déterminer une oxydation complète est d'agir en présence d'un excès

d'acide sulfurique; car on n'observe aucune réaction si la liqueur est alcaline.

Acide formique. — Inversement, l'acide formique, qui résiste à l'oxydation au contact de l'acide sulfurique et du permanganate, est transformé à froid en acide carbonique et en eau lorsqu'il est additionné d'un carbonate alcalin :

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + 2HO.$$

Ammoniaque et acide cyanhydrique. — L'oxydation de l'ammoniaque ne se fait qu'à la longue et très-difficilement; il n'en est pas de même lorsqu'on ajoute à l'ammoniaque une quantité même minime d'un formiate; dans ce cas la réduction du permanganate, au lieu de s'arrêter à l'oxydation de l'acide formique, continue aux dépens de l'ammoniaque.

Comme l'acide formique, l'acide cyanhydrique ne décolore pas le permanganate en présence de l'acide sulfurique, et, comme le formiate d'ammoniaque, il peut absorber, en présence d'un excès d'alcali, une proportion d'oxygène variable, mais supérieure à 2 équivalents; cette proportion de 2 équivalents correspond à la transformation totale du carbone en acide carbonique, ou du cyanogène en acide cyanique

$$C^2H^2O^4,AzH^3 + O^2 = 2CO^2 + AzH^3 + 2HO$$
$$CyH + O^2 = CyO,HO.$$

Comme l'absorption d'oxygène dépasse cette limite, il en résulte évidemment que les éléments de l'ammoniaque sont en partie oxydés.

Acide sulfocyanhydrique. — Le soufre de l'acide sulfocyanhydrique est transformé en acide sulfurique dans les milieux acides ou alcalins, et le carbone en acide carbonique ou cyanique dans les liqueurs alcalines seulement.

Acide tartrique. — Cet acide se comporte avec le permanganate de potasse comme avec le peroxyde de manganèse; car il fournit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide formique :

$$C^8H^6O^{12} + O^6 = 2(C^2H^2O^4) + 4CO^2 + 2HO.$$

Cette oxydation se produit seulement à une température de 50 à 60°, si les solutions sont étendues et qu'on opère sur de petites quantités de matière; mais dans des conditions différentes elle peut avoir lieu à une température beaucoup plus basse.

Acide malique. — La réaction n'a lieu qu'avec l'aide de la chaleur, et il faut employer un excès de permanganate. Les produits d'oxyda-

tion paraissent se former dans les mêmes proportions que ceux de l'acide tartrique :

$$C^8H^6O^{10} + O^8 = 2(C^2H^2O^4) + 4CO^2 + 2HO.$$

Les faits relatifs à l'acide citrique et à l'acétone ont déjà été communiqués dans ce recueil (1).

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la vraie composition de la franklinite et sur l'isodimorphisme des protoxydes et des sesquioxydes, par **M. C. RAMMELSBERG** (2).

La franklinite a été considérée jusqu'ici comme un spinelle, et comme rentrant dans la formule générale RO,R^2O^3. D'après les analyses de M. Rammelsberg, sa composition ne répondrait pas à cette formule. La moyenne de cinq analyses a donné :

Peroxyde de fer	64,51
Sesquioxyde de manganèse	13,51
Oxyde de zinc	25,30
	103,32

Les atomes des métaux sont avec les atomes d'oxygène dans le rapport de 1 : 1,2 ou de 5 à 6 ($R^5O^6 = 3RO + R^2O^3$), au lieu d'être dans le rapport de 1 : 1,33 ou de 3 à 4.

Le dégagement de chlore qui se produit lorsqu'on attaque la franklinite par l'acide chlorhydrique porte l'auteur à considérer ce minéral comme constitué de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} FeO \\ ZnO \end{pmatrix}^3 \begin{pmatrix} Fe^2O^3 \\ Mn^2O^3 \end{pmatrix}$$

Regardant les oxydes RO et R^2O^3 comme isodimorphes, il n'éprouve aucune difficulté à admettre l'isomorphisme des spinelles RO,R^2O^3 avec la combinaison $3RO + R^2O^3$.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 105.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 312, 1859, N° 6.

Sur la chaux fluatée bleue fétide de Woelsendorf (Bavière rhénane), par M. D. SCHAFHAEUTL (1).

M. Schafhaeutl rappelle qu'il a signalé en 1843 l'existence de l'hypochlorite de chaux dans la chaux fluatée de Wölsendorf (2), fait confirmé récemment par M. Schönbein.

La couleur bleue du minéral paraît due à une substance organique probablement azotée; car lorsqu'on le chauffe dans une cornue il se produit de l'acide carbonique, et vers la fin de la distillation une petite quantité de sel ammoniac, en même temps que la chaux fluatée se décolore.

Sur la composition de la boracite, par M. W. HEINTZ (3).

D'après les analyses de M. Heintz, la boracite renferme du chlore comme la stasfurtite. Il y a trouvé en moyenne 11,37 % de chlorure de magnésium, 25,68 % de magnésie et 1,38 % d'oxyde ferreux : le reste est de l'acide borique. La boracite ne renferme pas une quantité sensible d'eau. Si l'on considère que l'oxyde ferreux est isomorphe avec la magnésie et qu'on le remplace par une quantité équivalente de cette terre, on trouve pour la composition de la boracite les nombres suivants :

Chlorure de magnésium	11,44
Magnésie	26,61
Acide borique	61,95
	100,00

L'auteur exprime ces nombres par la formule :

$$2[4BO^3 + 3MgO] + MgCl.$$

Analyse de la météorite du Cap, par MM. F WOEHLER et HARRIS (4).

Cette météorite, tombée le 13 octobre 1838 à Bokkeveld, à 70 milles anglais du Cap, présente la plus grande analogie avec la météorite de

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 129. 1859. N° 3.

(2) Et non Weserdorf, comme M. Schönbein l'a écrit par erreur. (*Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 89.)

(3) *Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften*. Janvier 1859. — *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., IV, p. 273.

(4) *Wiener Acad. Bericht.*, T. XXXV, p. 5. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 369. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Juin 1859.

Kaba. Elle est, comme cette dernière, d'un noir mat, et renferme du charbon libre, indépendamment d'une matière hydrocarbonée soluble dans l'alcool. Elle contient :

Charbon	1,67
Matière bitumineuse	0,25
Fer	2,50
Nickel	1,30
Soufre	3,38
Silice	30,80
Protoxyde de fer	29,94
Magnésie	22,20
Chaux	1,70
Alumine	2,05
Oxyde de chrome	0,76
Potasse et soude	1,23
Protoxyde de manganèse	0,97
Cuivre	0,03
Cobalt } Phosphore }	traces
	98,78

Il est probable que ces éléments sont réunis de la manière suivante :

Péridot ferro-magnésien	84,32
Silicate indécomposable par les acides	5,46
Sulfure double de fer et de nickel ($NiS + Fe^2S^3$)	6,94
Fer chromé	1,11
Charbon	1,67
Matière bitumineuse	0,25
Phosphore, cobalt, cuivre	traces
	99,75

Analyse des rapilli du Koehlerberg en Silésie, par **M. C. ZULKOWSKY** (1).

Le Koehlerberg, près de Freudenthal, en Silésie, est formé presque entièrement de lave, de bombes volcaniques et de couches de rapilli (lapilli, fragments de pierres poreuses). L'analyse de ces rapilli a donné les résultats suivants :

Eau	2,005
Oxyde ferrique	15,095
A reporter	17,100

(1) *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*, T. XXXIV, p. 37.

Report	17,100
Alumine	12,665
Oxyde de nickel	0,109
Chaux	4,799
Magnésie	16,316
Silice	48,280
Perte et traces d'acide phosphorique, de cobalt et de potasse	0,731
	100,000

Sur le feldspath et le mica renfermés dans le granit de Canton, par le **Rév. Samuel HAUGHTON** (1).

Le granit des environs de Canton est composé de quartz gris, de feldspath d'un blanc laiteux en grands cristaux et de mica noir. Ces derniers minéraux offrent la composition suivante :

I. Feldspath du granit de Canton :

Silice	64,48
Alumine	19,12
Peroxyde de fer	0,56
Chaux	0,45
Magnésie	traces
Potasse	12,52
Soude	3,24
Perte par la calcination	0,16
	100,53

II. Mica noir du granit de Canton :

Silice	35,50
Alumine	20,80
Peroxyde de fer	19,70
Chaux	0,56
Magnésie	4,46
Protoxyde de fer	7,74
Protoxyde de manganèse	1,70
Potasse	9,00
Soude	0,10
Perte par la calcination	0,25
	99,81

Analyse d'un micaschiste du Monte-Rosa, par **M. C. ZULKOWSKY** (2)

L'auteur a analysé un micaschiste riche en quartz provenant du Monte-Rosa et renfermant :

(1) *Philosophical Magazine*, n° 114, avril 1859, T. XVII, p. 258.

(2) *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*, T. XXXIV, p. 37.

Eau	0,773
Silice	82,384
Sulfure d'antimoine	0,198
Alumine	11,845
Oxyde ferreux	2,279
Magnésie	0,996
Soude	0,379
Potasse	0,830
Perte et traces de fluor	0,321
	100,000

Analyse d'un minéral ressemblant à l'amphibole, par MM. A. KNOP et W. HOFFMANN (1).

On trouve dans la serpentine de Waldheim des filons d'un minéral fibreux, vert poireau, ressemblant à l'amphibole. Dureté, 5; densité, 2957. Les filons sont pénétrés de fentes remplies de chaux carbonatée. Leur gangue est très-altérée, et formée presque exclusivement d'une agrégation de lamelles chloriteuses ou micacées. On trouve au centre de fragments serpentineux, agglomérés par la chaux carbonatée, des noyaux d'un granit à gros grains qui paraît avoir été la roche primitive, et qui passe graduellement à la serpentine.

La moyenne des analyses a donné :

SiO^3	58,58
Al^2O^3	1,72
FeO	5,66
MnO	0,36
CaO	10,84
MgO	10,65
NaO	12,64
	100,45

Cette composition offre cette particularité remarquable, que la quantité de soude est exceptionnelle pour un minéral amphibolique, et plus grande même que dans l'arfvedsonite.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 363. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Juin 1859.

CHIMIE ANALYTIQUE

Note sur la cause de la formation du gaz oxyde de carbone dans le dosage volumétrique de l'azote, par **M. SCHROETTER** (1).

Cette note est relative aux expériences publiées par M. Limpricht concernant la décomposition de l'acide carbonique par le cuivre, et dont il a été question à plusieurs reprises dans ce recueil (2). M. Schrötter a fait à cet égard les expériences suivantes :

Des lamelles de cuivre pur obtenues en laminant du fil de cuivre ne décomposent pas l'acide carbonique au rouge.

Des planures de cuivre grillées, puis réduites par l'hydrogène, ne décomposent pas l'acide carbonique au rouge, lorsque l'excès d'hydrogène a été préalablement chassé par un courant d'air pur et froid.

Le cuivre obtenu par la réduction de l'oxyde de cuivre (*blaetteriges Kupferoxyd*) réduit l'acide carbonique au rouge.

L'auteur conclut de ses expériences que c'est l'hydrogène condensé par le cuivre qui a décomposé l'acide carbonique dans les expériences de M. Limpricht. Le fait de la condensation de l'hydrogène par le cuivre ne nous paraît pas suffisamment démontré par les expériences de M. Schrötter.

Sur un moyen simple de distinguer l'acide citrique de l'acide tartrique, par **M. BARBET** (3).

On pose les cristaux sur une lame de verre recouverte d'une couche mince d'une solution étendue de potasse. Au bout de quelques secondes les cristaux d'acide tartrique deviennent opaques et se transforment en petits cristaux microscopiques. Les cristaux d'acide citrique au contraire restent transparents et se dissolvent partiellement dans la liqueur alcaline.

Cette méthode peut être appliquée à l'analyse d'un mélange des deux acides en poudre. On exécute l'expérience sur le porte-objet du microscope.

(1) *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*, T. XXXIV, p. 27.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 215 et 333.

(3) *Journal de médecine de Bordeaux* et *Archiv der Pharmacie*, T. CXLVIII, p. 216.

CHIMIE ORGANIQUE

Nouvelles remarques sur les radicaux organo-métalliques, par M. G. B. BUCKTON (1).

Ce mémoire fait suite à celui que nous avons analysé dans ce recueil (2). L'auteur y fait connaître plusieurs propriétés intéressantes des radicaux organo-métalliques mercuréthyle $Hg(C^4H^5)$, stannodiéthyle $Sn(C^4H^5)^2$ et plombodiéthyle $Pb(C^4H^5)^2$.

Lorsqu'on fait chauffer le mercuréthyle avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique il se dégage de l'hydrure d'éthyle, et il se forme un composé de mercuroséthyle.

$$\underset{\text{mercuréthyle.}}{4(HgC^4H^5)} + 2HSO^4 = \underset{\text{sulfate de mercuroséthyle.}}{2[Hg^2(C^4H^5)SO^4]} + \underset{\text{hydrure d'éthyle.}}{2(C^4H^5,H)}$$

Au contact de l'iode ou du brome le mercuréthyle se transforme en iodure ou en bromure de mercuroséthyle, et en iodure ou bromure d'éthyle :

$$2(HgC^4H^5) + 2Br = Hg^2C^4H^5,Br + C^4H^5,Br.$$

Ainsi que M. Frankland l'admet pour le zinc-éthyle, l'auteur conclut de ses expériences sur la densité de vapeur du mercuréthyle et du mercuroséthyle que les formules des radicaux organo-métalliques appartenant à ce groupe doivent être doublées.

Le sodium décompose lentement, à la température ordinaire, le mercuréthyle, en formant une masse grise spongieuse, spontanément inflammable et explosible.

Le *stannodiéthyle* est également décomposé lorsqu'on le fait digérer à chaud avec des acides concentrés. L'acide chlorhydrique le transforme d'abord en un chlorure oléagineux volatil doué d'une odeur irritante (3), et puis en chlorure de stannéthyle $Sn(C^4H^5)Cl$. Il se dégage de l'hydrure d'éthyle. Le chlorure de stannéthyle est solide, cristallisa-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, T. IX, p. 685. Mars 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 134.

(3) Probablement du chlorure de sesquistannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^3Cl$, formé en vertu de la réaction suivante :

$$2[Sn(C^4H^5)^2] + HCl = C^4H^5H + Sn^2(C^4H^5)^3Cl.$$

A. W.

ble, inodore, soluble dans l'eau. Sa solution donne avec la potasse un précipité blanc qui constitue l'oxyde de stannéthyle.

Le chlorure oléagineux et odorant, traité par la potasse et soumis à la distillation, laisse dégager un oxyde volatil qui passe avec la vapeur d'eau, se condense sous forme d'un corps oléagineux extrêmement caustique et doué d'une odeur pénétrante. L'eau dissout ce corps médiocrement. A l'état anhydre il constitue une masse cristalline. Avec les acides il donne des sels définis, doués d'une odeur pénétrante. Le sulfate renferme $Sn^2(C^4H^5)^3SO^4$ (sulfate d'oxyde de sesquistannéthyle).

Le bichlorure d'étain donne avec le stannodiéthyle un corps oléagineux principalement formé de chlorure de distannotriéthyle (chlorure de sesquistannéthyle de M. Cahours).

M. Buckton a obtenu à l'état de pureté le *plombodiéthyle* (p. 134), en distillant dans le vide le produit de la réaction du zinc-éthyle sur le chlorure de plomb; le plombodiéthyle passe sans altération. C'est un liquide limpide incolore possédant une densité de 1,62. Il brûle avec une flamme orangée teintée de vert pâle, et dégage en brûlant beaucoup d'oxyde de plomb.

Sous l'influence du gaz chlorhydrique il se convertit en hydrure d'éthyle et en chlorure de diplombosesquiéthyle.

$$2[Pb(C^4H^5)^2] + HCl = Pb^2(C^4H^5)^3Cl + C^4H^5H.$$

Ce chlorure cristallise en longues aiguilles fusibles à une douce chaleur et s'enflamme ensuite.

L'oxyde de diplombotriéthyle peut être obtenu par l'action de la potasse concentrée sur un sel correspondant ou par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution de chlorure.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution chaude de ce chlorure, on obtient un abondant dépôt d'aiguilles asbestiformes qui constituent le sulfate de diplombotriéthyle $Pb^2(C^4H^5)^3SO^4$.

Tous les sels de cette base sesquiéthylée sont volatils, et leur vapeur attaque fortement les yeux et la muqueuse du gosier.

Sur le sodium-éthyle et le potassium-éthyle, par **M. E. FRANKLAND** (1).

En introduisant sur la cuve à mercure, dans une cloche sèche remplie de mercure, une solution de sodium-éthyle dans le zinc-éthyle, et un même volume d'iodure d'éthyle, on a vu se produire une vive

(1) *Chemical Gazette*, 1858, p. 459. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 107. Avril 1859.

réaction. Il s'est formé de l'iodure de sodium et un gaz composé de volumes égaux d'hydrure d'éthyle et d'hydrogène bicarboné. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^4H^5Na + C^4H^5I = NaI + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} + C^4H^4.$$

Ce fait explique pourquoi on ne peut pas obtenir de sodium-éthyle par l'action du sodium sur l'iodure d'éthyle (1).

Sur plusieurs alcools nouveaux. Combinaisons des acides avec la cholestérine, l'éthal, le camphre de Bornéo et la méconine, par **M. BERTHELOT** (2).

Ces recherches, dont nous avons déjà donné un aperçu (3), sont relatives à la cholestérine, au camphre de Bornéo, à la méconine, à l'éthal et aux combinaisons neutres que ces corps forment avec les acides. L'éthal est regardé depuis longtemps comme un alcool; l'auteur étend la même fonction chimique à ces autres principes, et termine son travail par l'énoncé de quelques essais entrepris sur l'orcine, le thymol et l'hydrate d'essence de térébenthine.

Il commence par préciser le sens du mot *alcool*, et il désigne sous ce nom tout principe neutre formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène apte à se combiner directement à un acide quelconque, avec élimination d'eau et formation de composés neutres doués de la propriété de reproduire leurs générateurs en fixant de nouveau les éléments de l'eau. Bref, un alcool est tout corps qui possède la propriété de former des *éthers* (4).

Les éthers de ces nouveaux alcools se préparent par la méthode gé-

(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 256.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LVI, p. 51. Mai 1859.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 68.

(4) Nous sommes très-disposé à accepter, pour notre compte, cette définition du mot alcool pris dans le sens le plus large. Mais nous ferons observer cependant qu'il est difficile de ne pas établir des distinctions entre cette multitude de composés réunis dans un même groupe par la définition de l'auteur. Ces distinctions doivent être fondées sur la capacité de saturation de ces composés. On sait en effet que les uns se combinent à 1 atome d'un acide monobasique pour former des éthers, tandis que d'autres se combinent à 2 ou 3 atomes d'un acide monobasique De là les distinctions marquées par les termes « d'alcools monoatomiques, d'alcools diatomiques, d'alcools triatomiques. »

Les premiers sont les alcools proprement dits; parmi eux l'esprit-de-vin et ses homologues possèdent au plus haut degré les caractères des alcools et doivent servir de type à ce genre de composés. Les alcools diatomiques ont été nommés glycols. Quant à l'ensemble des composés qui possèdent ce caractère fondamental de pouvoir former des éthers, on pourrait les désigner sous le nom d'*alcooloïdes*. Ce mot a été employé par M. Chevreul pour désigner les composés qui se rapprochent de l'alcool. A. W.

nérale qui a été employée pour préparer les corps gras artificiels et les combinaisons des diverses matières sucrées avec les acides.

On chauffe à 200°, pendant huit ou dix heures, dans des tubes scellés, la substance et l'acide, sans le concours des agents minéraux puissants tels que les acides chlorhydrique ou sulfurique, le perchlorure de phosphore, etc.

I. — Cholestérine $C^{52}H^{44}O^2$.

Les combinaisons de ce corps avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, ont été préparées. On les purifie en profitant, d'une part, de leur neutralité et de leur résistance à la saponification, et d'autre part en tirant parti de la grande solubilité de la cholestérine dans l'alcool bouillant, opposée à la solubilité faible ou presque nulle de ses éthers dans le même dissolvant.

Ces éthers sont solides et cristallisables, plus fusibles que la cholestérine, insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool froid, très peu solubles dans l'alcool bouillant, plus ou moins solubles dans l'éther. Leurs propriétés physiques, aspect, viscosité, fusibilité, sont intermédiaires entre celles des cires proprement dites et celles des résines.

Ils peuvent se représenter par l'union d'un équivalent de cholestérine et d'un équivalent d'acide, avec séparation de deux équivalents d'eau :

$$C^{52}H^{44}O^2 + \text{Acide} - 2HO.$$

Ils sont neutres; traités à 100° par les alcalis dissous dans l'eau, ils résistent longtemps à leur action, et il faut huit à dix jours pour qu'ils se résolvent complétement en cholestérine et en acide qui s'unit à l'alcali.

Chauffés, ils fondent, puis se décomposent en dégageant une odeur aromatique caractéristique et en régénérant partiellement l'acide qui a concouru à leur formation; ils donnent finalement des produits volatils et un léger résidu de charbon; chauffés sur une lame de platine, ils fondent, puis brûlent sans laisser de résidu.

Il est probable que quelques-uns d'entre eux, l'éther stéarique notamment, existent soit à l'état normal, soit à l'état pathologique, dans l'économie animale.

1° Cholestérine stéarique $C^{88}H^{78}O^4$.

Substance blanche, cristallisée en petites aiguilles brillantes, plus volumineuses que celles de stéarine, fondant vers 65°, se solidifiant en conservant l'aspect d'une cire privée de structure cristalline.

2° Cholestérine butyrique $C^{60}H^{50}O^4$.

Matière blanche assez fusible; son point de fusion et de solidification est difficile à préciser, parce qu'elle reste demi-molle jusqu'à la température ordinaire.

3° Cholestérine acétique $C^{56}H^{46}O^4$.

Elle ressemble à la précédente; mais on n'a pas pu l'étudier avec soin ni l'analyser, parce qu'il est impossible de la débarrasser complétement de cholestérine libre.

4° Il paraît exister une cholestérine chlorhydrique. C'est un composé neutre, contenant de l'acide chlorhydrique; mais la proportion de cet acide diminue dans les traitements; cette circonstance et l'absence de cristallisation du produit ne permettent pas d'en faire l'analyse.

5° Cholestérine benzoïque $C^{66}H^{48}O^4$.

Cristallise en petites paillettes blanches qui, examinées au microscope, se présentent en lamelles d'apparence rectangulaire. Fond entre 125 et 130°. Se volatilise dans un tube sans devenir acide et sans laisser de charbon.

La cholestérine est donc un alcool analogue à l'éthal; tous deux tirent leur origine de l'économie animale. La cholestérine peut être regardée comme le type d'une série d'alcools monoatomiques représentés par la formule générale :

$$C^{2n}H^{2n-8}O^2.$$

A cette série appartient également l'alcool cinnamique

$$C^{18}H^{10}O^2.$$

H. — Éthal.

Les travaux de MM. Chevreul, Dumas et Peligot ont montré depuis longtemps que ce corps était un alcool; mais ses éthers à acides organiques étaient peu connus : voilà pourquoi l'auteur est revenu sur ce sujet et a préparé les éthers stéarique, butyrique, acétique et benzoïque de l'éthal :

1° Éthal stéarique $C^{68}H^{68}O^4$.

Belle substance neutre, cristallisée en lames minces, larges et brillantes, semblables au blanc de baleine, fondant de 55 à 60°, se volatilisant dans un tube en devenant légèrement acide.

2° Éthal butyrique $C^{40}H^{40}O^4$.

Ce corps ne peut être entièrement débarrassé d'éthal et n'a pu, par cette raison, être analysé; il est beaucoup plus fusible que l'éthal, volatil en petite quantité sans décomposition sensible.

3° Éthal acétique $C^{36}H^{36}O^4$.

Il n'a pu être privé d'éthal libre; il est volatil.

4° Éthal benzoïque $C^{46}H^{38}O^4$.

Difficile à purifier, parce qu'il est très-sensiblement soluble dans l'alcool bouillant.

Ces éthers possèdent en général les propriétés des éthers de la cholestérine.

III. — Le Camphre ne se combine pas aux acides; le thymol et l'alizarine ne donnent pas de résultats définis.

Le monohydrate, le bihydrate et le tétrahydrate d'essence de térébenthine ne forment aucune combinaison avec les acides, soit directement, soit par voie de double décomposition.

En chauffant de l'orcine et de l'acide stéarique à 260° pendant quelques heures, dans un tube scellé à la lampe, il se produit un mélange d'orcine libre, d'acide stéarique libre et d'orcine stéarique.

Après divers traitements par les dissolvants et la chaux éteinte, on obtient une matière solide, cireuse, insipide, légèrement colorée, neutre au tournesol, et qui régénère, par l'action de la chaux éteinte opérée à 100°, de l'acide stéarique et un corps qui paraît avoir les propriétés de l'orcine; mais celle-ci, pas plus que l'orcine stéarique, n'a pu être analysée.

La méconine $C^{20}H^{10}O^8$ jouit de la propriété de se combiner aux acides.

On n'a préparé que les composés benzoïque et stéarique; ils ne se produisent qu'en petite quantité.

Méconine stéarique

$$C^{92}H^{78}O^{12} = C^{20}H^{10}O^8 + 2C^{36}H^{36}O^4 - 4HO.$$

Ce corps est neutre, blanc, solide, très-fusible; son analyse a été faite; mais on n'a pas eu assez de matière pour contrôler sa formule par la saponification.

Méconine benzoïque.

N'a été ni analysée ni saponifiée. L'auteur admet que la méconine est un alcool, et établit des rapprochements entre la formule des dérivés de ce corps et les formules des dérivés du gaz oléfiant.

IV. — Camphre de Bornéo ou Camphol $C^{20}H^{18}O^2$.

L'auteur considère ce corps comme un alcool appartenant à une série nouvelle dont la formule générale serait :

$$C^{2n}H^{2n-2}O^2.$$

Il obtient artificiellement le camphol en chauffant le camphre avec

une solution alcoolique de potasse ou de soude. Il se produit en même temps un acide particulier, l'acide camphique ($C^{20}H^{16}O^{4}$?), qui reste uni à la potasse :

$$2C^{20}H^{16}O^{2} + 2HO = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{20}H^{16}O^{4}.$$

La réaction est lente à 100°; car, au bout de 170 heures, le huitième du camphre seulement est changé en camphol, et il faut continuer l'action pendant plusieurs semaines pour qu'elle soit complète.

A 180° quelques heures suffisent; mais on n'obtient que peu de produit, en raison des faibles dimensions des vases dans lesquels la haute tension de vapeur d'alcool oblige d'opérer.

Le produit retiré des tubes est traité par l'eau, qui dissout l'alcali en excès, le camphate alcalin et l'alcool; il se sépare une matière huileuse qui contient le camphol mêlé à du camphre et à quelques autres substances. On sépare le camphol et le camphre des autres matières par sublimation dans une fiole, et on isole le camphol en chauffant le mélange de ce corps et de camphre à 200° avec de l'acide stéarique; car cet acide, qui n'agit pas sur le camphre, forme avec le camphol un composé neutre facile à purifier, qu'on décompose ensuite à 200° par la chaux sodée. La proportion de camphol pur obtenue par ce moyen ne dépasse pas le vingtième du poids du camphre employé.

Ce corps possède les propriétés physiques et chimiques du camphre de Bornéo naturel; il en diffère seulement par son pouvoir rotatoire, qui est de 44°,9, celui du camphre naturel étant de 33°,4.

Il existe déjà deux isomères de ce corps : le camphol de garance, qui possède un pouvoir rotatoire égal à celui du camphre de Bornéo, mais de signe contraire, et le camphol de succin, dont le pouvoir rotatoire est le dixième de celui du camphol artificiel.

Toutes les autres propriétés de ces camphols sont identiques.

Le camphol chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique, à 200° avec les acides organiques, s'y combine avec facilité; dans le premier cas la combinaison est intégrale; dans le second on sépare l'excès d'acide libre et on maintient le composé neutre à 150° pendant une demi-journée; le camphol resté libre se volatilise.

Ces éthers sont neutres, incolores, plus fusibles que le camphol, les uns liquides, les autres cristallisables. L'éther et l'alcool les dissolvent mieux que les éthers de l'éthal et de la cholestérine.

Leur formule peut se représenter par

$$C^{20}H^{18}O^{2} + \text{Acide} - 2HO,$$

ou par

$$C^{20}H^{16} + \text{Acide}.$$

Les alcalis les décomposent plus facilement que les éthers cholestériques ou éthaliques.

Camphol stéarique $C^{56}H^{52}O^4$.

C'est une huile neutre, visqueuse, incolore, inodore, volatile, se changeant au bout de quelque temps en une belle masse cristalline.

Saponifié par la chaux à 120°, ce composé régénère du camphol, qui se sublime, et de l'acide stéarique.

Camphol benzoïque $C^{34}H^{22}O^4$.

Il se présente sous forme d'une huile neutre, incolore, inodore, se saponifiant à 120° par la chaux sodée.

Camphol chlorhydrique $C^{20}H^{17}Cl$.

Il possède la plupart des propriétés physiques du monochlorhydrate cristallisé $C^{20}H^{16}HCl$, désigné autrefois sous le nom de camphre artificiel. La composition de ces deux corps est la même; leur pouvoir rotatoire constitue leur seule différence essentielle. Le pouvoir rotatoire du camphol chlorhydrique est beaucoup plus faible que celui du camphol primitif.

Acide camphique $C^{20}H^{16}O^4$?

On l'obtient en traitant par l'eau le contenu des tubes d'où l'on a retiré le camphol. On évapore la liqueur aqueuse pour chasser l'alcool, et on sature presque exactement par de l'acide sulfurique dilué, et quand la liqueur n'est plus que très-faiblement alcaline, on évapore afin de séparer le sulfate de potasse par cristallisation; on isole ensuite le camphate de potasse par l'alcool, qui ne dissout que ce sel.

Cette solution, évaporée, puis reprise par l'alcool, donne un sirop incristallisable de camphate de potasse.

L'addition d'acide sulfurique dilué en sépare l'acide camphique sous forme d'une résine presque solide, lourde, plus ou moins colorée.

Il n'a pas paru offrir des garanties de pureté suffisantes pour être analysé.

La solution de camphate de soude précipite par les sels métalliques et non par les sels terreux; ces précipités sont solubles dans l'acide acétique, et même dans un grand excès d'eau.

Les camphates alcalins sont presque insolubles dans une liqueur alcaline très-concentrée, et se précipitent sous forme de savons résineux.

L'auteur termine en faisant remarquer que les composés qui se rat-

tachent au camphre forment une série comparable à celle de l'alcool ordinaire et de ses dérivés. On a en effet :

Alcool campholique, camphol	$C^{20}H^{18}O^2$
Camphol chlorhydrique	$C^{20}H^{17}Cl$
Camphol stéarique	$C^{20}H^{18}O^2 + C^{36}H^{36}O^4 = 2HO$
Aldéhyde campholique (camphre)	$C^{20}H^{16}O^2$
Acide camphique (?)	$C^{20}H^{16}O^4$
Acide camphorique	$C^{20}H^{16}O^8$
Camphène	$C^{20}H^{16}$

Action des acides sur le glycol, par M. MAXWELL SIMPSON (1).

Dans ce mémoire l'auteur décrit d'abord un acide qu'il a obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le glycol.

On prépare le sel de baryte de cet acide en chauffant à 150° un mélange de quantités équivalentes de glycol et d'acide sulfurique ($S^2H^2O^8$). On étend d'eau le mélange acide; on traite par le carbonate de baryte, on filtre et on évapore.

Le *sulfoglycolate de baryte* $\left.\begin{matrix} C^4H^5O^2 \\ S^2O^4 \\ Ba \end{matrix}\right\}O^4$ (2), analogue au sulfoglycérate de M. Pelouze, cristallise difficilement; il est presque insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu, mais il se dissout facilement dans l'eau. Il est un peu déliquescent. A 100° il se décompose légèrement. L'acide sulfoglycolique prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^4 + S^2H^2O^8 = \left.\begin{matrix} C^4H^5O^2 \\ S^2O^4 \\ H \end{matrix}\right\}O^4 + H^2O^2.$$

En faisant réagir simultanément sur le glycol un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, l'auteur a obtenu un composé mixte qu'il nomme *chloracétine du glycol*. Pour l'obtenir, on sature de gaz chlorhydrique un mélange de quantités équivalentes d'acide acétique et de glycol, et on chauffe le liquide pendant 4 heures au bain-marie. En ajoutant de l'eau au produit de la réaction on en sépare une huile qu'on purifie par lavage, dessiccation sur le chlorure de calcium et distillation.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. IX, p. 725. Mars 1859.

(2) C = 6, H = 1, O = 8.

La *chloracétine du glycol* $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$ constitue un liquide incolore, d'une densité de 1,1783 à 0°. Elle bout à 145°. Indécomposable par l'eau froide, elle ne se décompose que difficilement par l'eau bouillante. Elle est décomposée par la potasse, avec formation de chlorure et d'acétate. Elle est isomérique avec le produit que l'auteur a obtenu il y a quelque temps en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde (1). Ces deux produits appartiennent à deux séries très-remarquables de composés isomériques, renfermant les uns de l'éthylène (gaz olefiant), les autres le groupe C^4H^4 (éthylidène) contenu dans l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ et dans le chlorure d'éthylidène $C^4H^4Cl^2$ (2). Voici ces deux séries :

	Éthylidène. C^4H^4(?)	Éthylène. C^4H^4	
Aldéhyde	$C^4H^4O^2$	$C^4H^4O^2$	Oxyde d'éthylène
Chlorure d'éthylidène	$C^4H^4Cl^2$	$C^4H^4Cl^2$	Liqueur des Hollandais
Composé de M. Geuther (3)	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^3O^2)^2\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\}O^4$	Glycol diacétique
Chloracétine d'éthylidène (M. Simpson)	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4O^2\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$	Chloracétine du glycol (M. Simpson)
Composé de MM. Wurtz et Frapolli	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O^2$	Chloréthyline du glycol (inconnue)
Acétal	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$	Diéthylglycol

Faits pour servir à l'histoire chimique et technologique du sucre d'amidon, par M. Fr. ANTHON (4).

L'auteur a pris un brevet pour la fabrication de ce qu'il appelle le sucre d'amidon cristallisé et dur. Ce glucose renferme, selon lui, un seul équivalent d'eau de cristallisation, qu'il ne perd pas dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique. 100 parties d'eau à 15° dissolvent 89,36 parties de ce glucose monohydraté, tandis que 100 parties d'eau dissolvent 81,68 parties de glucose anhydre et 97,85 parties de glucose bihydraté.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 181.
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 101.
(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 33.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLI, p. 213.

L'auteur admet que dans la transformation de l'amidon en glucose la formation du sucre fermentescible est précédée de celle d'une substance qui n'est plus de la dextrine, puisqu'elle n'est pas précipitable par l'alcool, et qui n'est pas encore du glucose, puisqu'elle ne peut ni cristalliser ni fermenter.

Préparation de la benzamide, par M. Petersen.

On sait que M. Petersen a indiqué il y a quelque temps (2) une nouvelle méthode de préparation de la benzamide : elle consiste à distiller un mélange de benzoate de soude et de sel ammoniac. L'auteur, ayant voulu employer ce mode de préparation, s'est assuré qu'il ne se forme pas de benzamide, mais qu'il se dégage de l'ammoniaque et qu'il se sublime de l'acide benzoïque.

Recherches sur les corps du groupe quinique, par M. O. HESSE (3).

M. Hesse a étudié dans un précédent travail (4) l'action de l'acide sulfurique sur l'acide quinique et sur l'hydroquinone, et a fait connaître deux acides sulfoconjugués qui prennent naissance dans ces réactions. Il communique aujourd'hui les résultats auxquels il a été conduit par l'étude de l'acide quinique et de ses sels.

D'après lui il faut en revenir, pour l'acide quinique, à la formule $C^{14}H^{12}O^{12}$ proposée il y a vingt ans par M. de Liebig, et abandonner la formule de Gerhardt :

$$C^{28}H^{22}O^{22} + 2HO.$$

L'acide, convenablement purifié, a donné à l'analyse des chiffres s'accordant parfaitement avec la théorie. Il fond vers 185°, et perd jusqu'à 13 % de son poids d'eau lorsqu'on élève la température à 220°. Après le refroidissement on obtient une masse offrant la consistance de la poix et qui fournit, lorsqu'on la met en contact avec de l'eau, des cristaux acides solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, et pour lesquels l'analyse a donné des chiffres se rapprochant de la formule $C^{14}H^{10}O^{10}$.

(1) *Jahrbuch für praktische Pharmacie*, T. XI, p. 1. — *Chemisches Centralblatt*, nouv. sér., IV, p. 269.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 142.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 333. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Juin 1859.

(4) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 419.

Ce corps ne forme pas de sels avec les bases; mais il régénère dans ces circonstances de l'acide quinique en fixant deux molécules d'eau.

Sel de chaux. — D'après Gerhardt, ce sel serait $C^{28}H^{20}Ca^2O^{22} + 20HO$. Il n'a pas été possible d'obtenir un sel acide $C^{28}H^{21}CaO^{22}$. L'analyse donne des chiffres qui s'accordent avec la formule $C^{14}H^{11}CaO^{12} + 10HO$, mais qui diffèrent aussi très-peu de ceux exigés par l'autre formule. Le sel, séché à 120°, supporte une chaleur de 200° sans brunir et sans rien perdre de son poids.

Sel d'argent. — Ce sel renfermerait, d'après Gerhardt, deux équivalents d'eau de cristallisation. On l'a préparé en dissolvant du carbonate d'argent dans de l'acide quinique. Le sel peut être séché à 100° sans rien perdre de son poids, lorsqu'il a été préalablement desséché sur l'acide sulfurique. L'analyse conduit à la formule

$$C^{14}H^{11}AgO^{12}.$$

Éther quinique. — Ce corps constitue un sirop jaunâtre, qu'on obtient en faisant bouillir de l'iodure d'éthyle avec du quinate d'argent. On chasse l'excès d'iodure d'éthyle, on reprend par l'alcool, on filtre et on évapore. L'éther quinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se dissout plus difficilement dans l'éther. L'eau le décompose. Il distille partiellement à 240° ou 250°, dans un courant d'acide carbonique; mais peu au-dessus de 100° il éprouve déjà une décomposition partielle. Il renferme :

$$C^{14}H^{11}(C^4H^5)O^{12}.$$

Sel basique de cuivre. — Ce sel renferme, d'après MM. Liebig et Kremers, 4 équivalents d'eau, et 5 d'après MM. Baup et Woskresensky. Gerhardt lui attribue la formule $C^{28}H^{20}Cu^2O^{22} + 2CuO + 8HO$. Il a été obtenu soit en traitant l'acide quinique par l'hydrate d'oxyde de cuivre, soit, ce qui vaut mieux, en décomposant le quinate de baryte par le sulfate de cuivre, avec addition d'eau de baryte.

Sa composition répond à la formule :

$$C^{14}H^{10}Cu^2O^{12} + 4HO.$$

L'auteur admet qu'il est formé de

$$C^{14}H^{12}CuO^{12} + CuHO^2 + H^2O^2,$$

qui se transforme au-dessus de 100° en

$$C^{14}H^{10}Cu^2O^{12}.$$

D'après cela on pourrait envisager l'acide quinique comme bibasique. L'auteur n'est pas de cet avis. Il a d'ailleurs cherché à vérifier l'opinion

qu'il s'est formée sur la base de l'acide quinique en essayant la préparation d'un acide anilide. Pour cela il a fait réagir l'acide quinique sur l'aniline. Les deux corps, étant chauffés ensemble à 180°, laissent échapper de l'eau et un peu d'aniline, et se prennent par refroidissement en une masse cristalline. On enlève l'excès d'aniline par l'éthan, puis on dissout les cristaux dans un mélange d'alcool et d'éther, et par refroidissement, puis par évaporation, on obtient des cristaux soyeux solubles dans l'eau et dans l'alcool, difficilement solubles dans l'éther. Séchés sur l'acide sulfurique, ils perdent encore 2 équivalents d'eau à 90°. Ils fondent à 174° sans rien perdre de leur poids, et se prennent par refroidissement en une masse foliacée. Leur composition répond à la formule $C^{26}H^{17}AzO^{10} + 2HO$.

Ce corps est neutre, et représente du quinate d'aniline, moins 2 at. d'eau. C'est donc une anilide. Si l'acide quinique était bibasique, il aurait dû former une dianilide de la formule

$$C^{38}H^{22}Az^2O^8 = C^{14}H^{12}O^{12} + 2C^{12}H^7Az - 4HO.$$

Sur l'acide quinique, par **M. Aug. CLEMM** (1).

M. Clemm a préparé et analysé l'acide quinique pur et quelques-uns de ses sels.

D'après lui, l'acide quinique a pour formule $C^{14}H^{12}O^{12}$.

Quinate de soude. — Les sels alcalins de l'acide quinique sont sirupeux. Cependant le sel de soude a été obtenu en cristaux tabulaires du type rhomboïdal droit, présentant les faces :

M, g', e², et quelquefois h'.

M sur M = 110°

e² sur e² = 144°.

Ce sel fond à 100° dans son eau de cristallisation; il n'est pas encore altéré à 190°; mais il retient même un peu d'eau de cristallisation. Sa formule est : $C^{14}H^{11}NaO^{12} + 4HO$.

Quinate de chaux. — Petites lamelles rhomboïdales, qui ne s'effleurissent pas à l'air. Elles renferment 10 équivalents d'eau.

Le *quinate de strontiane* offre des formes cristallines et renferme des quantités d'eau différentes. Il se présente tantôt en lamelles analogues au sel de chaux et possédant une composition semblable, tantôt en aiguilles qui s'effleurissent rapidement à l'air et qui renferment 15 équivalents d'eau.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 345. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Juin 1859.

Quinate de baryte. — Masse semi-cristalline renfermant 6 équivalents d'eau.

Le *quinate de magnésie* cristallise facilement en petites masses fibreuses rayonnées; il renferme 6 équivalents d'eau de cristallisation. Ce sel perd toute son eau à 100°, sans éprouver la fusion aqueuse.

Le *quinate de cobalt* cristallise très-difficilement en petits mamelons rouges qui s'effleurissent dès que le liquide ne les recouvre plus. Sa formule est $C^{14}H^{11}CoO^{12} + 5HO$.

Le *sel de nickel* renferme la même quantité d'eau.

Quinate de protoxyde de manganèse. — Ce sel est anhydre; on l'obtient par évaporation en croûtes cristallines roses; il se dissout dans environ 200 parties d'eau à la température ordinaire. Il ne s'altère pas à 180°.

Le *sel de zinc* s'obtient dans les mêmes conditions, comme aussi le *sel de cadmium.* Ce dernier se dissout dans 230 parties d'eau froide.

Quinate d'argent. — Cristaux mamelonnés blancs, altérables à la lumière, renfermant $C^{14}H^{11}AgO^{12}$.

Pour s'assurer de la basicité de l'acide quinique, l'auteur a comparé ce dernier avec les acides tartrique et citrique, en saturant des quantités équivalentes de chacun des acides avec une solution titrée de soude. L'acide quinique n'a exigé pour le virage au bleu du tournesol que la quantité de solution correspondant à un équivalent de base; l'acide tartrique en a exigé le double, et l'acide citrique le triple.

L'acide quinique fond à 140°, en éprouvant peu au-dessus de 100° un commencement de fusion pâteuse.

Combinaison d'hydroquinone et d'acide sulfureux. — Lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux dans une solution de quinone, ce dernier corps se transforme d'abord en hydroquinone verte, puis en hydroquinone blanche; en continuant l'action, on voit la liqueur jaunir et s'y déposer des cristaux rhomboédriques jaunes qui sont formés d'une combinaison très-instable d'acide sulfureux et d'hydroquinone. La chaleur en chasse complétement l'acide sulfureux, et l'hydroquinone blanche cristallise par le refroidissement. La composition de ce corps correspond à la formule

$$3(C^{12}H^{6}O^{4}) + S^{2}O^{4}.$$

Sur un produit de dédoublement de la fraxine, par **le prince DE SALM-HORSTMAR** (1).

Dans un précédent travail (2), l'auteur s'est occupé de la *fraxine*,

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 327. 1859. N°

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. C.

produit cristallisable qu'il a retiré de l'écorce de frêne, et dont la solution montre une fluorescence bleue. Il a fait mention d'un corps cristallin qui se produit par le dédoublement de la fraxine sous l'influence des acides faibles. Il nomme ce corps *fraxétine*. La fraxétine pure possède un goût astringent; elle est inodore et incolore. Elle cristallise d'une solution bouillante alcoolique en cristaux microscopiques qui paraissent être des tables rhomboïdales.

L'eau froide en dissout à peine un millième de son poids, et l'eau bouillante environ trois centièmes. La solution chaude concentrée montre une réaction acide avec le tournesol.

La fraxétine fond sans brunir à la température de fusion de l'étain; elle se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

L'acide sulfurique la dissout avec une coloration jaune intense; l'acide azotique se colore au contact de la fraxétine en violet, en rouge grenat, en rose, et devient enfin incolore. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique à chaud et cristallise par le refroidissement.

Avec les alcalis, les terres et les carbonates alcalins et terreux, elle produit des colorations variées. L'azotate d'argent ajouté à une solution de fraxétine y produit un nuage noir. Le carbonate de plomb se colore en jaune citron.

Analyses de la fraxine et de la fraxétine, par **M. ROCHLEDER** (1).

La fraxine, après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, a donné des cristaux incolores ressemblant à ceux du sulfate de zinc. Elle fond vers 320° en une masse rouge, en perdant de l'eau.

L'analyse de la fraxine desséchée à 110° a donné des chiffres dont M. Rochleder déduit la formule peu probable

$$C^{42}H^{23}O^{27} \text{ (2).}$$

La fraxine a été traitée au bain-marie par l'acide sulfurique faible, et a fourni du sucre de raisin et de la fraxétine.

La composition de la fraxétine peut être représentée par la formule

$$C^{30}H^{12}O^{16}.$$

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 331. 1859. N° 6.

(2) L'analyse ayant donné plus de carbone que n'en exige cette formule, nous préférons la formule $C^{42}H^{22}O^{26}$, qui exige C 52,2, H 4,5. L'auteur a trouvé C 51,8; H 4,8. Cette formule exige l'intervention de 2 équivalents d'eau (HO = 9) pour le dédoublement de la fraxine en fraxétine et en sucre : $C^{42}H^{22}O^{26} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{30}H^{12}O^{16}$. Cette équation est plus correcte que celle que donne l'auteur. On ne connaît en effet aucune réaction bien définie dans laquelle intervienne 1 équivalent d'eau. A. W.

D'après cela, l'auteur exprime le dédoublement de la fraxine par l'équation suivante :

$$\underset{\text{fraxine.}}{C^{42}H^{23}O^{27}} + HO = C^{12}H^{12}O^{12} + \underset{\text{fraxétine.}}{C^{30}H^{12}O^{15}}.$$

La fraxétine paraît se ranger dans le voisinage de l'esculétine $C^{36}H^{12}O^{16}$ et de l'acide quercétique $C^{34}H^{12}O^{16}$, qui se produit, d'après une communication particulière de M. Hlasiwetz à l'auteur, par le dédoublement de la quercétine, en même temps que la phloroglucine $C^{12}H^{6}O^{6}$ (1).

Extraction de la matière colorante de la racine d'alcanna,

par **M. LEPAGE** (2).

L'auteur emploie le sulfure de carbone pour épuiser la racine d'alcanna (*Anchusa tinctoria*, orcanète). La solution est distillée pour séparer le sulfure de carbone, et le résidu est repris par l'eau, renfermant 2 % de soude caustique. L'anchusine se dissout en communiquant à la liqueur une belle couleur bleu indigo. Cette liqueur, acidulée par l'acide chlorhydrique très-étendu, laisse déposer au bout de 24 heures un précipité rouge brun, qu'on lave à l'eau et qu'on exprime. Cette matière constitue l'anchusine, qui se présente après la dessiccation sous forme d'une poudre pourpre d'un pouvoir colorant très-intense.

Préparation de l'alizarine avec le sulfure de carbone,

par **M. L. VILMORIN** (3).

On épuise à plusieurs reprises la garancine du commerce avec une solution bouillante d'alun ammoniacal très-pur (en employant 1 partie d'alun sur 2 parties de garancine); on filtre et on évapore la liqueur filtrée, qui possède une belle couleur écarlate tirant sur l'orangé. Pendant l'évaporation on agite continuellement, de manière à troubler la cristallisation de l'alun : on obtient ainsi un résidu pulvérulent imprégné d'alizarine amorphe. Le produit sec est épuisé par le sulfure de

(1) La phloroglucine possède la composition de la phénylglycérine, alcool tri-atomique, correspondant à l'alcool phénique, comme la glycérine correspond à l'alcool propylique. On a en effet :

$C^{3}H^{8}O$	propylalcool.	$C^{6}H^{6}O$	phénylalcool.
$C^{3}H^{8}O^{2}$	propylglycol.	$C^{6}H^{6}O^{2}$	phénylglycol (pyrocatechine?)
$C^{3}H^{8}O^{3}$	glycérine.	$C^{6}H^{6}O^{3}$	phénylglycérine (phloroglucine)

A. W.

(2) *Polytechnisches Centralblatt*, p. 751. 1859.

(3) *Journal de Chimie médicale*, 4e sér., t. V, p. 256.

carbone bouillant, qui dissout seulement l'alizarine et laisse l'alun. La solution filtrée est d'un jaune d'or. Par refroidissement elle laisse déposer l'alizarine sous forme de groupes d'aiguilles soyeuses qui revêtent les parois du vase.

CHIMIE ANIMALE.

Sur les matières colorantes de la bile et leur extraction, par M. BRUECKE (1).

On sait que depuis les recherches de Berzelius on admet généralement l'existence dans la bile de deux matières colorantes, la biliphéine et la biliverdine. M. Valentiner avait annoncé qu'à l'aide du chloroforme on pouvait extraire des calculs biliaires, de la bile, des foies des ictériques, etc., une substance cristalline différente des matières colorantes biliaires actuellement connues, et paraissant se confondre par toutes ses propriétés avec l'hématine du sang.

Il résulte des recherches de l'auteur qu'on obtient en effet une matière cristalline en agitant la bile avec du chloroforme, et en distillant celui-ci au bain-marie sans le faire bouillir. Les parois de la cornue se recouvrent de cristaux rougeâtres qu'on peut en détacher à l'aide d'un peu d'alcool à 94°. Ils tombent au fond sous la forme d'une poudre rouge orangé. Ces cristaux se dissolvent dans l'ammoniaque (caractère que possède aussi l'hématine [hématoïdine, hématosine]), et lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se sépare de la solution des flocons jaune brunâtre, amorphes et identiques, par leur aspect et leurs propriétés, à la biliphéine. Cette matière amorphe, redissoute dans le chloroforme, régénère les cristaux rouges lorsque cette solution est évaporée. Les cristaux dont il s'agit constituent par conséquent la biliphéine cristallisée. Il est à regretter que l'auteur ne les ait pas analysés et n'y ait pas recherché la présence du fer. La biliverdine est insoluble dans le chloroforme.

L'amidon considéré comme partie constituante de l'organisme animal, par M. T. A. CARTER (2).

Les premières observations de l'auteur sur la diffusion de l'amidon

(1) *Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien, mathem. naturw. Klasse*, T. XXXV, p. 13. — *Chemisches Centralblatt*, 1859, nouv. sér., IV, p. 248.

(2) *Edinburgh Medical Journal*. Mars 1858.

dans l'organisme animal remontent au mois d'août 1855. Il les a soigneusement vérifiées et complétées depuis.

Selon lui on rencontre les granules d'amidon dans la rate, les reins, le foie, le pancréas, la muqueuse de la vessie, le tissu aréolaire du mésentère, le cerveau, etc., ainsi que dans diverses sécrétions normales (mucus bronchique) ou productions pathologiques (cancer, dépôts tuberculeux).

Pour découvrir ces granules dans un organe tel que la rate, par exemple, on fait une incision très-nette dans cet organe, on racle la surface fraîche, et on transporte la pulpe ainsi obtenue sur une lame de verre, on y ajoute une goutte d'une solution aqueuse d'iode, et on recouvre exactement la matière ainsi préparée avec une lamelle de verre, pour l'examiner au microscope.

Voici quels sont les caractères des corpuscules dont il s'agit : ils sont solides, incolores, transparents, très-réfringents, et possèdent une enveloppe extérieure d'une épaisseur variable. En ce qui concerne leur forme, ils présentent des différences qui permettent de les rapporter à deux variétés : les uns sont ovoïdes ou sphéroïdes, les autres se présentent sous la forme de disques ou d'ovoïdes très-comprimés. Les premiers possèdent un hile, situé à l'extrémité du grand axe et entouré de stries concentriques ou ellipsoïdes. Examinés avec l'appareil de polarisation, ils présentent une croix noire.

Les corpuscules de la seconde espèce montrent quelquefois un centre que l'on pourrait prendre pour un noyau. Un grand nombre d'entre eux ne possèdent pas de hile. Beaucoup montrent la croix noire lorsqu'on les examine avec l'appareil de polarisation.

Le diamètre de ces granules est extrêmement variable; ordinairement il est compris entre $\frac{1}{500}$ et $\frac{1}{1000}$ de pouce anglais; mais il peut varier de $\frac{1}{75}$ à $\frac{1}{1000}$.

Lorsqu'on les comprime, quelques-uns crèvent sans éprouver une extension latérale, d'autres se montrent élastiques et s'aplatissent beaucoup avant de se rompre.

En contact avec une solution aqueuse d'iode, ils prennent une teinte qui varie du bleu pur au bleu pourpre, au pourpre, et quelquefois au pourpre rougeâtre ou au lilas.

L'acide sulfurique les gonfle de telle manière qu'ils prennent plusieurs fois leur volume primitif; à la longue il les dissout complétement.

CHIMIE GÉNÉRALE

Calcul de la densité des corps solides et gazeux pour l'état liquide, par M. H. SCHIFF (1).

Dans un mémoire antérieur (2), l'auteur a montré que dans les dissolutions des corps solides et gazeux on peut envisager la substance dissoute comme contenue à l'état liquide dans le véhicule, et qu'ainsi la solution à 100 % n'est autre chose que le corps à l'état liquide. Il a donné des formules pour calculer la densité de la substance à l'état liquide, étant donnée la densité de la solution.

Son nouveau travail renferme un certain nombre de données expérimentales sur ce sujet, principalement sur la densité de sels renfermant de l'eau de cristallisation.

Dans l'impossibilité où nous sommes de faire connaître ce travail par un extrait, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

Dans un autre mémoire (3), l'auteur donne des tableaux où l'on trouve les densités de diverses solutions salines renfermant des quantités croissantes de matière en dissolution. Ces tables ont été calculées d'après les formules données par M. Schiff.

CHIMIE MINÉRALE

Seconde note sur l'ozone, par MM. Th. ANDREWS et P. G. TAIT (4).

Dans un premier travail (5) les auteurs sont arrivés à cette conséquence que l'ozone constitue en quelque sorte de l'oxygène condensé, et que sa densité est environ quatre fois plus forte que celle de l'oxygène.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 326. [Nouv. sér., T. XXXII.] Décembre 1858.

(2) Voir *Répertoire de chimie pure*, T. I, p. 81.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 67. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Avril 1859.

(4) *Proceedings of the Royal Society*, T. IX, p. 606. Janvier 1859.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LII, p. 233.

Toutes les expériences qu'ils ont entreprises depuis les confirment dans cette opinion. Peut-être même que la condensation est plus grande qu'ils ne l'ont d'abord indiqué.

Toutes les fois que l'oxygène est converti en ozone par des décharges électriques (les décharges obscures sont plus efficaces que les étincelles), on observe une diminution de volume, lorsque le tube dans lequel l'expérience a été faite est exposé à une température de 250°, de manière que l'ozone soit détruit, le gaz reprend après le refroidissement son volume primitif.

Au contact de l'oxygène ozoné le mercure perd sa mobilité et devient apte à revêtir l'intérieur du tube d'une couche miroitante. Ce changement n'est point accompagné d'une diminution de volume. Au contraire, lorsqu'on abandonne l'appareil à lui-même, le gaz éprouve une légère expansion.

L'argent en feuilles ou en limaille détruit entièrement l'ozone, qu'il soit préparé par électrolyse ou par l'électricité d'une machine. L'arsenic détruit également l'ozone sec. Beaucoup d'autres métaux, tels que l'or, le platine, le fer, le zinc, l'étain, etc., sont sans action sur l'ozone.

L'iode mis en contact avec l'oxygène contracté par des décharges électriques, fait disparaître immédiatement la réaction de l'ozone et se transforme en un corps solide et jaune : aucun changement de volume n'accompagne cette réaction.

Dans toutes ces expériences, les étincelles et décharges électriques ont toujours été obtenues avec la machine électrique. Les décharges d'une bobine d'induction, lors même qu'on les fait passer à travers deux condensateurs, ne produisent que très-peu d'effet.

Au reste tous les résultats obtenus par les auteurs confirment pleinement l'opinion antérieurement exprimée par M. Andrews, qu'en aucun cas de l'eau n'est formée par la destruction de l'ozone.

Action de l'acide sulfurique anhydre sur quelques sulfures,

par M. A. GEUTHER (1).

Au contact de l'acide sulfurique anhydre le sulfure de potassium donne lieu à une vive réaction. Le mélange s'échauffe, il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme du sulfate acide de potasse. Le sulfure de plomb se transforme lentement en sulfate, avec dégagement d'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 177. [Nouv. sér., T. XXXV.]

sulfureux et dépôt de soufre. Le sulfure d'antimoine se convertit en sulfate, avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide sulfurique anhydre est sans action sur le monosulfure de fer, sur la pyrite et sur le cuivre sulfuré.

Sur l'absorption de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque par l'eau. — MM. Roscoe et Dittmar (1).

I. *Relations entre l'absorption de l'acide chlorhydrique par l'eau et les pressions, la température restant constante.* — Prise dans ce qu'elle a d'essentiel, la méthode suivie par MM. Roscoe et Dittmar consiste à saturer une certaine quantité d'eau contenue dans un appareil à boule de poids et de capacité connus, avec du gaz pur, à une température et sous une pression données. Le liquide une fois saturé la boule est scellée hermétiquement, le poids total déterminé, et la richesse en gaz cherchée par l'analyse. On a ainsi tous les éléments nécessaires pour le calcul.

Certaines dispositions spéciales ont été adoptées, suivant qu'il s'agissait de déterminations à faire à la pression atmosphérique, au-dessus ou au-dessous de celle-ci.

Pour opérer à la pression ordinaire les auteurs ont employé une sorte de tube en U portant à la partie inférieure de l'une des branches une petite boule destinée à contenir l'eau que le gaz doit saturer. Les deux branches sont étranglées à la partie supérieure, de manière à pouvoir être fermées d'un trait de chalumeau; l'une d'elles communique, par un tube en caoutchouc, avec un appareil propre à dégager, purifier et sécher l'acide chlorhydrique; l'autre porte également un tube en caoutchouc.

La température adoptée par les auteurs est celle de 0°. — Après avoir placé dans la boule de 0gr,5 à 2 grammes d'eau, plongé l'appareil dans la glace fondante et fixé, par des expériences préalables, le temps nécessaire à la saturation du liquide, les auteurs ont procédé aux déterminations. Pour cela, après avoir prolongé le courant gazeux une demi-heure de plus qu'il n'était nécessaire pour la saturation, le tube en U restant toujours à 0°, ils ont séparé celui-ci du reste de l'appareil en serrant avec des pinces à vis les deux tubes en caoutchouc placés à l'extrémité des branches. Cela fait, ils ont scellé au chalumeau les deux branches, après avoir fait séjourner le tube simplement fermé par les caoutchoucs dans un mélange réfrigérant à une tempé-

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*. Juillet 1859.

rature de beaucoup inférieure à 0°. Ils ont alors noté la pression, pesé soigneusement le tube et son contenu, et déterminé par l'analyse, avec l'azotate d'argent, la quantité d'acide chlorhydrique dissoute. D'autre part, connaissant le volume du tube et celui du liquide, ils ont pu déterminer par le calcul l'acide chlorhydrique gazeux resté dans la boule au-dessus du liquide.

Pour opérer à des pressions inférieures à 0m,760, ils se sont servis d'une simple boule, mesurant 10 centimètres cubes environ, soudée à l'extrémité d'un tube étranglé, comme le précédent, à la partie supérieure; dans cette boule, renfermant 2 grammes d'eau environ, ils ont fait passer du gaz acide chlorhydrique, puis, à la température de −15°, jusqu'à saturation complète; puis, la boule restant toujours plongée dans le mélange réfrigérant, ils ont fait communiquer, au moyen d'un tube de caoutchouc soutenu par une spirale en fil de platine, le tube qui surmontait la boule avec un tube barométrique vertical, et deux fois recourbé à sa partie supérieure, divisé en millimètres, et préalablement rempli de gaz acide chlorhydrique. Enlevant ensuite le mélange réfrigérant et chauffant même la boule au-dessus de 0° avec un bain-marie, ils ont fait dégager par le tube barométrique une grande partie de l'acide chlorhydrique dissous. Cela fait, ils ont replacé la boule dans la glace fondante : la température du liquide diminuant, une partie du gaz renfermé dans le baromètre a été absorbée en même temps que la colonne de mercure s'élevait; pour obtenir un résultat exact, ils ont agité la boule (toujours placée au milieu de la glace fondante) jusqu'à ce que, après un quart d'heure d'agitation, le ménisque restât à un niveau constant dans le baromètre. Le reste de l'opération et le calcul sont les mêmes que dans le cas précédent.

Pour les pressions supérieures à celles de l'atmosphère, MM. Roscoe et Littmar ont employé un tube en U, pareil à celui du premier cas, et l'ont fait communiquer d'une part avec l'appareil à dégagement, d'une autre avec un flacon muni d'un tube de sûreté plongeant dans du mercure placé au fond du flacon, et d'un autre tube deux fois recourbé dont la grande branche descendait dans une longue éprouvette dans laquelle ils versaient des quantités variables de mercure. La pression se trouvait indiquée sur le tube de sûreté du flacon, qui faisait fonction de manomètre. Les tubes et flacons étaient joints par des tubes en caoutchouc enveloppés de feuilles de cuivre et de plomb, et ces fermetures étaient assez fortes pour résister à des pressions de 3 atmosphères. L'opération était conduite, d'ailleurs, comme nous l'avons indiqué déjà.

Voici les résultats auxquels ces expériences ont conduit MM. Roscoe et Dittmar.

La température restant constante à 0°, 1 gramme d'eau absorbe :

Pression.	Poids dissous.	Pression.	Poids dissous.	Pression.	Poids dissous.	Pression.	Poids dissous.
0,06	0,613	0,14	0,681	0,35	0,751	0,75	0,824
0,08	0,640	0,175	0,697	0,45	0,772	0,90	0,844
0,09	0,649	0,20	0,707	0,50	0,782	1,00	0,856
0,10	0,657	0,225	0,716	0,55	0,791	1,10	0,869
0,11	0,664	0,25	0,724	0,60	0,800	1,20	0,882
0,12	0,670	0,275	0,732	0,65	0,808	1,30	0,895
0,13	0,676	0,30	0,738	0,70	0,817		

En jetant un coup d'œil sur ce tableau, on reconnaît ce fait singulier que la pression n'influe que très-légèrement sur la solubilité du gaz acide chlorhydrique dans l'eau.

II. Relations entre l'absorption de l'acide chlorhydrique et les températures, la pression restant constante. — Les essais ont été faits de la même façon que ci-dessus, en employant un bain-marie pour maintenir les tubes aux températures supérieures à 0°.

Sous la pression ordinaire (0m,760), un gramme d'eau dissout :

Température.	Poids dissous.	Température.	Poids dissous.	Température.	Poids dissous.	Température.	Poids dissous.
	gr.		gr.		gr.		gr.
0°	0,825	16°	0,742	32°	0,665	48°	0,603
2°	0,814	18°	0,734	34°	0,657	50°	0,596
4°	0,804	20°	0,721	36°	0,649	52°	0,589
6°	0,793	22°	0,710	38°	0,641	54°	0,582
8°	0,783	24°	0,700	40°	0,633	56°	0,575
10°	0,772	26°	0,691	42°	0,626	58°	0,568
12°	0,762	28°	0,682	44°	0,618	60°	0,561
14°	0,752	30°	0,673	46°	0,611		

Les nombres précédents montrent que les lois qui règlent l'absorption de l'acide chlorhydrique par l'eau sont tout à fait différentes de celles auxquelles obéissent les autres gaz. Dalton avait déjà signalé cette exception, et M. Bineau avait corroboré l'opinion du physicien anglais en annonçant l'existence de deux hydrates définis $ClH + 16HO$, $ClH + 12HO$, obtenus l'un par la distillation, l'autre en abandonnant le premier à l'air sec aussi longtemps qu'il perd de l'eau. Les auteurs ont soumis cette question à un nouvel examen, et ont reconnu que les faits avancés par M. Bineau étaient bien exacts, mais qu'ils ne permettaient pas de conclure à l'existence d'hydrates bien définis. En effet, la com-

position de ces prétendus hydrates change avec la pression. Les auteurs ont démontré que, distillés sous d'autres pressions que la pression atmosphérique, l'hydrate ClH + 16HO se décomposait, mais que pour chaque pression il existe une solution d'acide chlorhydrique qui, distillée sous cette même pression, présente une composition et un point d'ébullition fixes.

Il en est de même pour l'hydrate ClH + 12HO; les auteurs ont reconnu que si, à la température ordinaire, on obtient réellement cette solution à composition fixe en abandonnant à l'air l'acide chlorhydrique aqueux, ou en le faisant traverser par un courant d'air, on obtient de même des solutions acides à composition fixe, mais différentes de la précédente, en faisant traverser par un courant d'air l'acide chlorhydrique aqueux à des températures variant de 0° à 100°.

Ces essais ont mis en relief une relation singulière entre les acides étendus préparés par l'une ou l'autre méthode; la distillation sous différentes pressions, ou le passage d'un courant d'air, on a trouvé en effet que la température à laquelle s'est faite la préparation étant la même, les acides possèdent dans les deux cas la même composition.

Des expériences précédentes on peut conclure que la supposition qu'il existe des hydrates définis d'acide chlorhydrique n'est pas fondée. Un fait curieux, c'est que les points d'ébullition des acides à composition constante s'élèvent constamment de 9° au-dessus de ceux de l'eau sous les mêmes pressions.

III. *Relations entre les quantités d'ammoniaque absorbées par l'eau et les pressions, la température restant constante à 0°.* — Les expériences sur la solubilité de l'ammoniaque ont été conduites exactement de la même façon que celles relatives à l'acide chlorhydrique; elles ont donné les résultats suivants :

Pression.	Poids dissous.	Pression.	Poids dissous.	Pression.	Poids dissous.	Pression.	Poids dissous.
m.	gr.	m.	gr.	m.	gr.	m.	gr.
0,00	0,000	0,25	0,465	0,85	0,937	1,45	1,469
0,01	0,044	0,30	0,515	0,90	0,968	1,50	1,526
0,02	0,084	0,35	0,561	0,95	1,001	1,55	1,584
0,03	0,120	0,40	0,607	1,00	1,037	1,60	1,640
0,04	0,149	0,45	0,646	1,05	1,075	1,65	1,707
0,05	0,175	0,50	0,690	1,10	1,117	1,70	1,770
0,75	0,228	0,55	0,731	1,15	1,161	1,75	1,825
0,100	0,275	0,60	0,768	1,20	1,208	1,80	1,906
0,125	0,315	0,65	0,804	1,25	1,258	1,85	1,976
0,150	0,351	0,70	0,840	1,30	1,310	1,90	2,046
0,175	0,382	0,75	0,872	1,35	1,361	1,95	2,120
0,200	0,411	0,80	0,906	1,40	1,415	2,00	2,195

IV. *Relations entre les quantités d'ammoniaque absorbées par l'eau et les températures, la pression restant constante.*

Température.	Poids dissous.	Température.	Poids dissous.	Température.	Poids dissous.	Température.	Poids dissous.
	gr.		gr.		gr.		gr.
0°C.	0,875	16°C.	0,582	32°C.	0,382	48°C.	0,244
2°	0,838	18°	0,554	34°	0,362	50°	0,229
4°	0,792	20°	0,526	36°	0,343	52°	0,214
6°	0,751	22°	0,490	38°	0,324	54°	0,200
8°	0,713	24°	0,474	40°	0,307	56°	0,185
10°	0,679	26°	0,449	42°	0,290		
12°	0,645	28°	0,426	44°	0,275		
14°	0,612	30°	0,403	46°	0,259		

Nouveau procédé pour isoler l'acide phosphorique, par M. FRESENIUS (1).

Ce procédé est fondé :

1° Sur la transformation de tous les phosphates en phosphates ferrique et alumineux ;

2° Sur la décomposition des phosphates ferrique et alumineux au moyen de l'acide sulfurique concentré et bouillant, lequel met en liberté l'acide phosphorique en donnant naissance à des sulfates anhydres et insolubles.

Observations sur le chrome, par M. Fr. WOEHLER (2).

Chrome métallique. — On peut se procurer facilement du chrome métallique en réduisant le chlorure violet par le zinc fondant. On introduit dans un creuset ordinaire 1 partie de chlorure de chrome, 2 parties de chlorure double de potassium et de sodium (7 parties de NaCl et 9 parties de KCl), on tasse le mélange, on dispose à la partie supérieure 2 parties de zinc, et on recouvre le tout d'une couche du flux précédent (chlorure double). On chauffe ensuite le creuset au rouge. Quand l'opération est terminée, on trouve sous une scorie verte un culot de zinc bien fondu. Celui-ci, bien nettoyé avec de l'eau, offre une surface miroitante. Cet effet est dû à des petits cristaux de chrome. Pour séparer ce métal, on dissout le zinc dans l'acide nitrique ; le chrome reste sous la forme d'une poudre grise cristalline. Pour le

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 94. Juillet 1859.

(2) *Nachrichten von der G. A. Universität und der Koeniglichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Goettingen* (juillet 1859), et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 111. (Nouv. sér., T. XXXV.) Juillet 1859.

purifier, on le chauffe avec de l'acide nitrique et on le lave soigneusement.

Le chrome ainsi préparé constitue une poudre grise, cristalline et brillante. Sous le microscope, cette poudre apparaît en agglomérations cristallines offrant la forme d'un sapin (*tannenbaumförmige Krystall-Aggregate*) et montrant quelques rhomboèdres très-aigus, d'un grand éclat et de la couleur de l'étain.

La densité du chrome a été trouvée de 6,81 à 20° C.

Chauffé à l'air, ce métal prend une teinte jaune et bleue, comme l'acier, sans brûler. Peu à peu il se recouvre d'une couche mince d'oxyde vert; mais l'oxydation est incomplète. Lorsqu'on le projette dans la flamme d'une lampe à alcool alimentée par un jet d'oxygène, il brûle en lançant des étincelles, mais moins vivement que le fer. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il brûle avec une vive lumière blanche, en formant du chromate de potasse. Le salpêtre fond l'oxyde avec facilité, mais sans apparition de lumière. Le carbonate de soude fondu est sans action sur le chrome.

L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure bleu. L'acide sulfurique étendu est sans action sur le chrome à froid; mais lorsqu'on chauffe doucement il se manifeste une vive action. Le métal qui reste possède, après le lavage, la propriété d'être attaqué par l'acide sulfurique très-étendu. L'acide nitrique est sans action sur le chrome, même à la température de l'ébullition.

Chauffé dans le chlore, ce métal se transforme, avec une vive incandescence, en chlorure violet.

Lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant d'acide carbonique entraînant de la vapeur d'eau, il se transforme à la surface en oxyde vert.

Le chrome qui a été employé pour ces expériences s'est montré parfaitement exempt de zinc.

Pour préparer de grandes quantités de chlorure de chrome violet, M. Wöhler recommande de disposer le mélange d'oxyde et de charbon dans un grand creuset, que l'on recouvre d'un autre creuset qui sert de récipient. Le creuset inférieur est percé d'une ouverture par laquelle passe un bout de tube de porcelaine, destiné à amener un courant de chlore sec. Le creuset supérieur est également percé d'un trou donnant issue aux gaz. On chauffe au rouge, et quand on juge l'opération terminée, on laisse refroidir dans un courant de chlore.

Oxyde de chrome magnétique. — M. Neger ayant préparé de l'oxyde

de chrome cristallisé par la méthode indiquée par M. Wöhler (calcination de la vapeur de l'acichlorure rouge), et ayant détaché les croûtes cristallines de l'oxyde des parois du tube à l'aide d'un couteau accidentellement aimanté, il a observé que certaines parties de cet oxyde étaient magnétiques. Cette propriété n'était point due à un mélange d'oxyde de fer. L'oxyde de chrome en était parfaitement exempt. Il était donc probable que cet oxyde magnétique constituait un composé analogue à l'oxyde de fer magnétique, un vrai oxyde chromoso-chromique. On sait d'ailleurs qu'un tel oxyde a été préparé par M. Bunsen par l'électrolyse du protochlorure de chrome, et par M. Peligot à l'état d'hydrate très altérable.

Dans les essais qui ont été faits pour résoudre cette question, on s'est assuré d'abord que l'oxyde magnétique prend naissance par la décomposition des vapeurs d'acichlorure au rouge sombre. Au rouge blanc il ne se forme que du sesquioxyde bien cristallisé, mais non magnétique.

L'oxyde magnétique forme des croûtes non cristallines d'un noir mat à la surface extérieure, brillantes du côté du verre. Il donne une poudre noire, en couche très-mince sur le verre, il est translucide et brun, tandis que l'oxyde de chrome cristallisé est vert dans les mêmes circonstances. Il est vivement attiré par l'aimant, et des croûtes entières montrent même une faible polarité. Calciné à l'air il devient verdâtre, sans incandescence, et perd ses propriétés magnétiques. Chauffé dans un courant de chlore sec il donne une petite quantité d'acichlorure, et perd de même ses propriétés magnétiques.

Lorsque, par la calcination à l'air, il se convertit en oxyde vert, il perd environ 3,5 % de son poids.

Dans un essai, une portion d'oxyde magnétique a éprouvé une perte de 5,4 %. Mais cet oxyde renfermait une petite quantité d'acide chromique. Celui-ci ayant été enlevé par l'ammoniaque, l'oxyde, séché de nouveau, a été chauffé dans un courant d'hydrogène. Il s'est formé de l'eau, et l'oxyde a perdu ainsi 3,5 % de son poids d'oxygène; il est devenu verdâtre et non magnétique.

Il résulte de ces essais que l'oxyde de chrome magnétique ne saurait être de l'oxyde chromoso-chromique à l'état de pureté. Néanmoins M. Wöhler regarde comme probable qu'il renferme cet oxyde, mais à l'état de mélange avec un oxyde plus élevé, peut-être le bioxyde de chrome brun noir CrO^2.

Sur quelques phénomènes de statique chimique, relatifs à l'action des bases sur les sels des principaux acides,

par M. A. BECHAMP (1).

M. Béchamp a étudié l'action de quelques sesquioxydes sur les sesquichlorures, notamment l'action de l'hydrate de sesquioxyde de fer sur le sesquichlorure neutre de fer. Il a obtenu des liqueurs rouge foncé qui, analysées à divers moments, contenaient $Fe^2Cl^3,5Fe^2O^3$ jusqu'à $Fe^2Cl^3,12Fe^2O^3$. D'après M. Béchamp, il est probable que ces composés sont deux termes définis qu'on peut reproduire à volonté, en ajoutant peu à peu l'hydrate gélatineux à la dissolution de sesquichlorure de fer.

Philips avait signalé un composé $Fe^2Cl^3,13Fe^2O^3$; récemment M. Ordway en a signalé un autre de la formule $Fe^2Cl^3,23Fe^2O^3$. Tous ces composés sont solubles dans l'eau.

Les oxychlorures contenant jusqu'à 10 équivalents de Fe^2O^3 peuvent être évaporés à siccité sans perdre leur solubilité dans l'eau.

L'hydrate de sesquioxyde de chrome donne avec Fe^2Cl^3 le composé

$$Fe^2Cl^3,4Cr^2O^3.$$

L'alumine gélatineuse ne se dissout pas dans Fe^2Cl^3, mais déplace le sesquioxyde de fer.

M. Béchamp a encore obtenu en dissolution :

$$Cr^2Cl^3,3Cr^2O^3$$

$$(Cr^2Cl^3)^2,15Fe^2O^3.$$

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque, de la potasse, de l'hydrate de magnésie, d'oxyde de zinc, de bioxyde de cuivre, à la dissolution de sesquichlorure de fer neutre, on remarque :

1° Que les hydrates solubles précipitent d'abord du sesquioxyde de fer, lequel se redissout en donnant lieu à une liqueur qui devient de plus en plus foncée;

2° Que les hydrates insolubles se dissolvent assez rapidement, sans qu'en apparence il se précipite d'oxyde de fer;

3° Qu'il arrive un moment où non-seulement l'oxyde ne se dissout pas, mais où du sesquioxyde de fer est précipité sans retour. Ayant déterminé pour les diverses bases la limite de solubilité, M. Béchamp trouve qu'elle est représentée par l'équation générale suivante :

$$6Fe^2Cl^3 + 15MO = 15MCl + Fe^2Cl^3,5Fe^2O^3.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 306.

On retrouve ici le composé obtenu directement par l'action de l'hydrate de sesquioxyde sur le sesquichlorure de fer. Ce composé Fe^2Cl^3, $5Fe^2O^3$ est un composé limite. Si dans la dissolution qui contient $15ClZn + Fe^2Cl^3,5Fe^2O^3$, ou la dissolution analogue qui contient du chlorure de magnésium, on verse soit du chlorure de zinc, soit du chlorure de magnésium, il y a précipité, et la liqueur filtrée ne contient pas trace de fer.

Les dissolutions des sesquichlorures *sesquioxybasiques* sont acides au tournesol et décomposent avec effervescence les carbonates alcalins; elles peuvent être mêlées avec de grandes quantités d'alcool sans être troublées. Soumises à l'ébullition, elles ne se troublent pas. L'acide nitrique, l'acide chlorhydrique lui-même, donnent des précipités dans ces dissolutions concentrées. Certaines solutions de sels neutres et autres précipitent les combinaisons précédentes de telle sorte que, dans plusieurs cas, la liqueur filtrée ne contient plus de fer.

Les dissolutions salines qui agissent ainsi sont :

Sulfates de potasse, de soude, de magnésie; nitrates de potasse, de soude, de magnésie, de zinc; chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium, de magnésium, de barium, de calcium, de zinc; bromure de potassium, sulfocyanure de potassium.

D'après la constitution des précipités, il ne paraît pas qu'on puisse admettre que c'est la combinaison ferrique qui se sépare simplement en vertu de son insolubilité dans la nouvelle dissolution saline.

Remarques sur les azotates de fer, par M. A. SCHEURER-KESTNER (1).

Les azotates basiques de sesquioxyde de fer sont décomposés par l'eau bouillante en oxyde et en azotate de fer neutre.

L'action ne se fait que peu à peu; si en effet on enferme ces sels avec de l'eau dans des tubes scellés maintenus dans l'eau bouillante, on constate après quelques heures un changement de couleur de la liqueur, rouge brun d'abord, devient rouge brique; une goutte d'acide chlorhydrique ou sulfurique, de solution de potasse et de sulfate de soude, y occasionne un précipité.

Le précipité obtenu par le sulfate de soude dans la solution chauffée d'azotate basique, séché sur de la porcelaine dégourdie et dans un courant d'air sec, forme de petites plaques noires insolubles dans les acides

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 1160. Juin 1859.

concentrée, mais très solubles dans l'eau pure. La solution, troublée par ébullition et limpide par transparence, ne donne pas avec les ferrocyanures et les sulfocyanures les réactions caractéristiques des sels de fer. Ce corps constitue un hydrate d'oxyde de fer soluble renfermant Fe^2O^3.

Après 10 heures la transformation est loin d'être complète; mais au bout de 72 heures le liquide présente la composition de l'azotate de fer à 3 équivalents d'acide; ce sel neutre a été retrouvé tout à fait sans altération après 144 heures d'action de l'eau bouillante.

Les faits intéressants découverts par M. Scheurer-Kestner nous paraissent donner l'explication des phénomènes observés par M. Béchamp (voir le précédent mémoire). Il existe une modification soluble de l'oxyde de fer hydraté; dès lors il n'est pas étonnant que l'hydrate ordinaire puisse se dissoudre en quantités variables dans le chlorure et s'y maintenir en dissolution.

Cyanure double d'aluminium et de fer, par M. Charles TISSIER (1).

Si l'on fait bouillir avec une dissolution de ferrocyanure de potassium une dissolution acide de sel d'alumine, il se forme immédiatement un précipité blanc qui ne tarde pas à bleuir rapidement à l'air.

Si l'on opère sur un excès de sel d'alumine, de manière que la liqueur séparée du précipité ne contienne plus de ferrocyanure, on obtient un composé qui semble répondre à la formule :

$$3FeCy + 2AlCy.$$

Cette formule exige :

Alumine	46,42
Sesquioxyde de fer	53,58
	100,00

La moyenne des analyses est :

Alumine	44,89
Sesquioxyde de fer	55,11
	100,00

Ce serait donc du bleu de Prusse, dans lequel le cyanure ferrique se trouverait remplacé par le cyanure d'aluminium.

Ce composé est blanc au moment où il se précipite, mais il bleuit rapidement à l'air et devient, par la dessiccation, d'un beau bleu. Ainsi

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXIV, p. 88. Février 1859.

desséché il offre une cassure luisante et d'un bleu foncé; en poudre il est d'un bleu plus clair, qui se rapproche du bleu d'outre-mer. Il reste à savoir s'il ne se formerait pas, par l'oxydation du composé ci-dessus, un cyanure double où le fer existerait à l'état de sesquicyanure.

L'auteur recommande l'emploi du prussiate de potasse pour séparer l'alumine et l'oxyde de fer de l'acide phosphorique. En faisant bouillir la liqueur (acide) pendant quelques heures, avec du prussiate de potasse, on sépare, d'après lui, ces deux bases, tandis que l'acide phosphorique reste en dissolution.

Nouveau cyanure double de potassium et de cuivre. — Nouveau procédé de dosage de l'acide cyanhydrique, par M. H. BUIGNET (1).

Si l'on verse progressivement dans une dissolution de cyanure de potassium une dissolution de sulfate de cuivre, on voit le précipité de cyanure de cuivre formé au point de contact se dissoudre par l'agitation, sans que la liqueur prenne une coloration sensible; c'est là l'indice de la production d'un cyanure double; cette combinaison continue à se former tant qu'on n'a pas versé un demi-équivalent de sulfate dans un équivalent de cyanure. Si l'on continue à verser la dissolution de sulfate de cuivre au delà de cette limite, le précipité ne se redissout plus; celui-ci est constitué par du cyanure cuivrique.

Ces deux réactions peuvent s'exprimer par les équations suivantes :

$$2KCy + CuO,SO^3 = KO,SO^3 + CuCy,KCy$$

$$CuCy,KCy + CuO,SO^3 = 2CuCy + KOSO^3.$$

Ce deutocyanure de cuivre, purifié par des lavages, permet de préparer facilement, et à l'état de pureté, le cyanure double précédent; car il suffit de le délayer dans l'eau et d'y ajouter du cyanure de potassium pur jusqu'à ce que la dissolution soit complète. On filtre, et on abandonne le liquide à l'évaporation dans un lieu chaud et tranquille; il s'y forme bientôt des cristaux rhomboédriques, incolores et transparents, qui ne sont autre chose que le cyanure double, CuCy, KCy.

Il n'exige que les trois quarts de son poids d'eau pour se dissoudre à 15° et le tiers seulement à l'ébullition; le cuivre y est complétement dissimulé.

L'auteur a fondé sur ces faits un nouveau procédé de dosage de l'acide cyanhydrique.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXIV, p. 468, Mai 1850.

On place dans un petit ballon à fond plat 100 centimètres cubes du liquide à expérimenter (l'eau distillée de laurier-cerise ou d'amandes amères par exemple), et on y ajoute un grand excès d'ammoniaque, 10 centimètres cubes environ.

On a préparé d'autre part une solution normale de sulfate de cuivre, en faisant dissoudre 23gr,09 de ce sel dans une quantité d'eau distillée telle que la solution occupe exactement le volume d'un litre.

On en remplit une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, et on la verse graduellement dans le liquide précédent tant qu'elle s'y décolore, ou du moins tant que la liqueur bleu céleste qui se forme disparaît par l'agitation.

Dès qu'elle ne disparaît plus on s'arrête; car c'est le signe que tout l'acide cyanhydrique est transformé en sel double.

La composition de la liqueur normale est calculée de façon que chaque division de la burette corresponde à 1 milligramme d'acide cyanhydrique; d'où il résulte que s'il a fallu 76 divisions pour atteindre une coloration permanente dans 100 centimètres cubes de l'eau essayée, c'est que ces 100 centimètres cubes contenaient 76 milligrammes d'acide cyanhydrique libre.

Faits pour servir à l'histoire du chlorure de zinc,

par **M. J. PERSOZ** (1).

On sait que le chlorure de zinc se volatilise à une température peu élevée : il était donc tout naturel d'admettre que la préparation de ce corps peut se faire par voie de double décomposition.

On a porté progressivement au rouge blanc un mélange intime et sec, à équivalents égaux, de sulfate de zinc et de chlorure de sodium. Rien n'a passé à la distillation (2).

Mais si l'on remplace le chlorure de sodium par le chlorure de calcium, il se produit un abondant dégagement de vapeurs blanches très-denses qui viennent se condenser sous forme d'un liquide visqueux, lequel prend aussitôt une consistance butyreuse. Mais la quantité de chlorure de zinc distillée est notablement inférieure à celle que la théorie fait prévoir; car 100 parties de mélange, qui devraient produire 49,5 % de chlorure de zinc, n'en donnent que 41 %. Il y a donc environ 1/5 du chlorure qui reste fixé sur le sulfate de chaux.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXXI, p. 417. Juin 1857.

(2) Ce procédé pour la préparation du chlorure de zinc est indiqué dans le *Traité* de Berzelius.

Précipitation de quelques oxydes par l'oxyde de mercure,

par **M. H. ROSE** (1).

Les chlorures correspondant aux oxydes basiques, lorsqu'ils sont en dissolution, se comportent en général comme des sels oxygénés ; les chlorures des métaux précieux, dont l'affinité est plus forte pour le chlore que pour l'oxygène, font exception à cette règle ; les oxydes n'en sont précipitables que par les bases fortes, et ne le sont même pas dans tous les cas.

L'oxyde de mercure est une base si faible, qu'elle est précipitée de ses sels oxygénés, par l'eau, à l'état de sel basique, et même à l'état d'oxyde. Les bases fortes au contraire peuvent seules le précipiter de la solution du bichlorure.

Inversement l'oxyde de mercure, quoique faiblement basique, peut déplacer des bases fortes des solutions de leurs chlorures, sans pouvoir les chasser des solutions de leurs sels oxygénés. Il précipite ainsi toutes les bases qui ne peuvent pas elles-mêmes déplacer d'une solution de bichlorure de mercure l'oxyde ou l'oxychlorure brun rouge.

L'oxyde de mercure n'exerce aucune action sur les chlorures des terres alcalines. Avec le chlorure de magnésium, il se forme cependant une très-petite quantité d'oxychlorure de mercure.

Le *chlorure de manganèse* est précipité complétement par l'oxyde de mercure, à l'état de protoxyde, avec production d'oxychlorure de mercure. La solution renferme une trace d'oxyde de mercure, autant que l'eau elle-même eût pu en dissoudre, mais pas d'oxyde manganeux. Le sulfate de manganèse n'est pas décomposé par l'oxyde de mercure.

Le *chlorure de plomb* en dissolution est précipité par l'oxyde de mercure à l'état d'oxyde de plomb.

Le *chlorure de zinc* est précipité à l'état d'oxyde, avec formation d'oxychlorure de mercure. Il reste un peu de zinc en dissolution. L'oxyde de zinc décompose, mais incomplétement, la solution de bichlorure de mercure. Calciné, il est sans action sur cette dernière ; le carbonate de zinc hydraté, les combinaisons de carbonate avec l'hydrate de zinc et l'oxyde précipité par l'ébullition d'une solution dans la potasse sont sans action sur la solution du sublimé.

Le sulfate et l'acétate de zinc n'éprouvent aucun changement en présence de l'oxyde de mercure.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 298. 1859. N° 6.

Le *chlorure de nickel* est précipité complétement à l'état d'oxyde.

Le *chlorure de cobalt* l'est en grande partie, mais pas complétement.

Lorsqu'on traite une solution de *protochlorure de fer* par l'oxyde de mercure, celui-ci noircit, par suite de la précipitation de l'oxyde ferreux, puis redevient rouge. Lorsqu'il n'y a pas assez d'oxyde de mercure pour former de l'oxychlorure insoluble, la solution renferme du bichlorure. Le résidu insoluble est formé de protochlorure de mercure et d'un oxychlorure de fer

$$2HgO + 2FeCl = HgCl + FeO^2Cl;$$

ce dernier se dissout dans l'acide chlorhydrique faible à l'état de peroxyde.

Le sulfate de protoxyde de fer rougit à la longue avec l'oxyde de mercure, et renferme alors du sous-sulfate de peroxyde de fer. Le résidu est formé d'oxyde de mercure, de sulfate de protoxyde de mercure et d'un sous-sulfate de fer très-basique.

Le *perchlorure de fer* est précipité complétement à l'état de peroxyde, avec formation d'oxychlorure de mercure. L'alun de fer et d'ammoniaque n'est pas altéré par l'oxyde de mercure.

Le *bichlorure de cuivre* est entièrement précipité à l'état d'oxyde. Le sulfate de cuivre n'est altéré qu'à la longue. Il se forme au bout de plusieurs mois une masse insoluble jaune, composée de sous-sulfate mercurique et de sous-sulfate cuivrique.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Analyse du mispickel de Sahla (Suède), par M. J. POTYKA (1).

D'après M. Behnke (2), le mispickel de Sahla, en Suède, offre une composition qui ne rentre pas dans la formule ordinaire

$$FeS^2 + FeAs,$$

mais qui est représentée par la formule

$$3FeS^2 + 2Fe^2As^3.$$

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 303. 1859. N° 6.

(2) *Dissertatio inauguralis mineralogico-chemica de pondere specifico pyritæ arsenicalis*, etc. Berolini, a. MDCCCLIV. *Poggendorff's Annalen*, T. XCVIII, p. 184.

En prenant la densité du minéral, l'auteur a remarqué que ce dernier est attaqué par l'ébullition avec l'eau et cède au liquide de l'acide sulfurique, du fer et de l'arsenic.

En faisant bouillir l'eau le moins longtemps possible en présence de la substance, et en introduisant ensuite celle-ci dans de l'eau bouillie et refroidie à l'abri du contact de l'air, on a obtenu pour la densité du minéral en petits fragments le nombre 6,095 à 23°,8 C., et pour la densité de la poudre le nombre 6,004 à 22°,4.

Une portion du minéral frais a été soumise à l'analyse, et a donné :

		Rapports.
S	19,13	2,02
Fe	34,78	2,10
As	43,26	
Sb	1,29 = 0,80 As	44,11 As 1
Bi	0,14 = 0,06 As	
	98,60	

ce qui s'accorde avec la formule $FeS^2 + FeAs$.

L'auteur pense pouvoir attribuer la divergence entre ces résultats et ceux obtenus par M. Bebnke à cette circonstance que ce dernier a analysé un minéral altéré par un long contact avec l'eau. Il a reconnu en effet, par des expériences directes, que l'ébullition avec l'eau, en présence de l'air ou hors du contact de l'air, et même la simple digestion avec de l'eau froide, décomposent le mispickel. Pendant l'ébullition, une portion du soufre s'échappe à l'état d'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse renferme l'arsenic à l'état d'acide arsénieux, le fer à l'état de protoxyde, et le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Tous les mispickels sur lesquels M. Potyka a fait des essais ont donné des résultats semblables.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Recherches chimiques sur l'aérolithe de Montrejeau,

par M. DAMOUR (1).

Composition générale :

Alliage et phosphures de fer, nickel, cuivre,	0,1160
Pyrite magnétique	0,0374
Fer chromé	0,0183
Péridot	0,4488
Pyroxène, albite	0,3800
	1,0000

(1) *Comptes rendus*, t. XIX, p. 31. Juillet 1859.

Les grains métalliques qui s'y trouvent contiennent, pour un gramme employé :

Fer	0,7441
Nickel	0,0822
Magnésie	0,0120
Silice gélatineuse	0,0810
Silicates et fer chromé	0,1371
Cuivre	traces
	1,0064

Un gramme d'aérolithe séparé de ses grains métalliques renferme :

Partie soluble dans les acides (péridot-olivine)	0,5412
Partie insoluble	0,4588
	1,0000

La composition de cette dernière portion se rapproche un peu de celle des pyroxènes; la présence de l'alumine et des alcalis ferait présumer que le pyroxène est mélangé à de l'albite.

Les recherches antérieures n'avaient pas fait connaître que le cuivre était au nombre des éléments contenus dans l'aérolithe.

Dans le cours de ses recherches, M. Damour a eu occasion de constater ce fait, que les silicates attaquables par les acides nitrique et chlorhydrique se laissaient également décomposer par l'acide acétique. Il a pu dissoudre ainsi partiellement le péridot-olivine de l'aérolithe, et il a reconnu que des proportions très-notables de mésotype, d'ockénite, de gadolinite et même de grenat mélanite étaient décomposées par cet acide.

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur quelques modifications dans la méthode d'analyse de l'air par absorption qui en facilitent l'emploi dans les stations éloignées, par MM. Ch. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et L. GRANDEAU (1).

Les auteurs emploient l'appareil classique de MM. Dumas et Boussingault; mais ils utilisent, concurremment avec le cuivre, le protoxyde de manganèse, que sa grande oxydabilité, et surtout le poids relative-

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 1103. Juin 1859.

ment considérable d'oxygène que sa porosité lui permet d'absorber, rendent précieux en pareil cas; on se le procure en abondance et état de pureté en réduisant par l'hydrogène le peroxyde naturel soigneusement trié, ou l'oxalate artificiel pur et calciné.

Par ce moyen on a l'avantage d'opérer sur des quantités pour ainsi dire illimitées d'air, et de déterminer avec précision les éléments qui n'entrent dans l'air qu'en très-faibles proportions.

La pesée d'un volumineux ballon plein d'azote exigeait l'emploi d'une balance sortant des conditions ordinaires et qu'il serait absolument impossible de transporter dans des stations éloignées : en conséquence, les auteurs mesurent avec toute l'exactitude possible le volume d'azote au lieu de le peser.

Recherches sur l'iode atmosphérique, par **M. S. DE LUCA** (1).

L'auteur rend compte des expériences qu'il a faites au laboratoire de l'université de Pise pour constater la présence de l'iode dans l'air, dans l'eau de pluie et dans l'eau provenant de la fonte de la neige; il a opéré sur de grandes masses, telles que 20 à 40 litres d'eau. Les résultats, relativement à la présence de l'iode, ont été constamment négatifs.

Sur le dosage des matières organiques dans l'air, par **M. ANGUS SMITH** (2).

M. Angus Smith a fait connaître une méthode qu'il emploie pour doser les matières organiques contenues dans l'atmosphère. Elle consiste à introduire dans un vase de verre, mesurant 1 litre 1/2 environ, l'air à analyser, à y verser une quantité connue d'une solution de caméléon étendue et titrée, et à agiter le tout pendant quelque temps. Au bout de 5 ou 6 minutes l'action est terminée, les matières organiques ont réduit une certaine portion du caméléon, et il ne reste plus qu'à en déterminer, au moyen d'une liqueur titrée d'acide oxalique, la quantité restante, pour évaluer la teneur de l'air en matière organique.

N'est-il pas à craindre, lorsqu'on emploie cette méthode, que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique ne réduisent le caméléon tout comme les matières organiques, et se trouvent par suite comptés avec elles?

Nous devons faire remarquer en outre que M. B. Monier a récem-

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 170.

(2) Communication faite à l'Institution royale le 25 mars 1859.

[illegible] décrit une méthode d'analyse ayant le même objet, et fondée sur le même principe.

De la détermination, dans les eaux naturelles ou minérales, des proportions des acides carbonique ou sulfhydrique libres ou combinés aux bases, par M. H. GAULTIER DE CLAUBRY (1).

Le procédé proposé par l'auteur pour déterminer la quantité d'acide carbonique libre et en excès, par rapport à celui qui forme les bicarbonates de chaux, de magnésie et de protoxyde de fer solubles, consiste à faire passer à travers l'eau un courant d'air débarrassé d'acide carbonique ou d'hydrogène. L'acide carbonique libre est seul déplacé, et les bicarbonates de chaux et de magnésie restent en dissolution. Lorsqu'on opère sur une eau renfermant du bicarbonate de fer, il faut remplacer l'air par de l'hydrogène, et s'arrêter au moment où la liqueur devenue louche indique un commencement de décomposition. Le gaz qui a servi à balayer l'acide carbonique traverse un appareil desséchant à acide sulfurique concentré, puis des tubes à potasse tarés.

L'acide sulfhydrique en dissolution peut être également déplacé par un courant d'hydrogène, et peut être dirigé dans un appareil absorbant spécial.

L'eau privée de ces gaz peut servir à la détermination de tous les autres principes qu'elle tient en dissolution.

Sur la matière colorante rose du troëne et son application à la recherche des eaux potables, par M. J. NICKLES (2).

La baie globuleuse du fruit du troëne (*Ligustrum vulgare*), noire quand elle est mûre, fournit une matière colorante d'un beau cramoisi soluble dans l'eau, dans l'alcool pur ou éthéré, mais insoluble dans l'éther.

Soumise à l'ébullition pendant 48 heures avec de l'eau distillée, cette matière colorante ne s'est point altérée. Les alcalis la verdissent immédiatement; les acides la ramènent au rouge.

Cette substance possède des caractères particuliers, distincts de ceux des matières colorantes connues; c'est pourquoi l'auteur propose de lui donner le nom de *ligulins*, du nom de la plante qui la fournit. Il

(1) *Comptes rendus*, t. XXVIII, p. 1049, Juin 1850.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXXV, p. 338, Mai 1850.

faut ajouter cependant qu'il n'a pu retirer du troëne une matière pure, donnant à l'analyse des résultats concordants.

Cette matière peut dès à présent recevoir une intéressante application ; car elle devient rapidement verte, lorsqu'on la met en contact avec une eau contenant du bicarbonate de chaux en dissolution.

Ce réactif peut donc être employé avec avantage dans les circonstances où on emploie la teinture de campêche.

L'opération est même plus simple : en effet, du papier à filtrer imprégné d'une solution concentrée de liguline produit le même effet que cette substance elle-même. Trempé dans l'eau qu'il s'agit d'examiner, il bleuit au bout de quelques instants ; de plus il abandonne au liquide une petite quantité de sa couleur et lui communique une teinte bleue assez prononcée.

Détermination de quelques principes immédiats à l'aide de l'hypermanganate de potasse, par M. Émile MONIER (1).

M. Monier a déjà proposé l'emploi de l'hypermanganate de potasse en dissolution titrée pour le dosage des matières albuminoïdes dans le lait, etc. Malgré la grande faculté d'oxydation que possède ce réactif, il peut, dans certaines conditions de dilution et de température, exercer une action sur certains principes immédiats organiques en se décolorant, tandis qu'il résiste sensiblement à l'action de quelques autres principes.

Dans cette note M. Monier propose l'emploi de la dissolution d'hypermanganate de potasse pour doser le tannin contenu dans la noix de galle, l'écorce de chêne, le thé. La dissolution d'hypermanganate a été préalablement titrée avec du tannin pur.

La même méthode s'applique au dosage de l'acide gallique ou de l'acide pyrogallique : il se forme, en présence de l'hypermanganate, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acétone.

L'auteur termine en indiquant les moyens de doser l'émétique et de reconnaître ses falsifications, à l'aide de l'hypermanganate de potasse.

Nouvelle méthode pour déterminer la richesse des minerais de manganèse, par M. NOLTE (2).

Cette méthode est fondée sur ce fait, que si l'on met en présence un

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 238.

(2) *Berg- und Hüttemann-Zeitung*, 1856, N° 17.

minerai de manganèse, de l'acide chlorhydrique et du cuivre métallique, chaque équivalent de peroxyde pur contenu dans le premier dégagera de l'acide un équivalent de chlore, lequel (en présence d'un excès de cuivre) transformera deux équivalents de ce métal en protochlorure. Pour appliquer cette méthode, on place dans une cornue de verre le minerai, auquel on ajoute un excès de cuivre métallique, puis on recouvre le tout d'acide chlorhydrique concentré et chimiquement pur. Pour éviter le dégagement du chlore, on maintient la cornue aussi froide que possible, tant que le minerai n'est pas entièrement dissout. Lorsque ce résultat est atteint, on chauffe à l'ébullition, pour transformer en binchlorure le protochlorure de cuivre qui s'est d'abord formé. La perte de poids éprouvée par le cuivre sert à déterminer la richesse du minerai.

Si celui-ci est formé de peroxyde hydraté, l'attaque est tellement vive, que malgré tout le soin que l'on apporte à refroidir la cornue, une partie du chlore se dégage. On évite cet inconvénient en ajoutant à la solution une quantité de protochlorure de fer bien pur, qui se transforme au contact du chlore en sesquichlorure, lequel agit à son tour sur le cuivre. Cette addition ne modifie en rien les résultats.

Il est rare que les minerais de manganèse soient complétement exempts d'oxyde de fer; la présence de celui-ci rend naturellement les résultats inexacts; aussi est-il nécessaire, dans ce cas, de peser une même quantité du minerai, de la faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout le chlore soit enlevé, d'ajouter ensuite du cuivre, et de faire bouillir de nouveau. Le perchlorure de fer formé aux dépens de l'oxyde attaque une certaine quantité de cuivre, et en soustrayant de la perte éprouvée dans l'essai réel du minerai celle éprouvée dans cet essai accessoire, l'on obtient un nombre qui représente avec exactitude la quantité de cuivre dont la dissolution est due à l'action du peroxyde de manganèse.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur les radicaux organo-métalliques, par M. Aug. CAHOURS (1).

Lorsqu'on introduit des arséniures de zinc ou de cadmium dans des tubes scellés à la lampe, et qu'on les chauffe vers 180° avec de l'iodure de méthyle, celui-ci disparaît et on obtient une masse solide, soluble dans l'alcool bouillant et susceptible de fournir des cristaux prismatiques incolores et brillants, dont la composition est représentée par

$$C^8H^{12}ZnAsI^2 = C^8H^{12}AsI,ZnI$$
$$C^8H^{12}CdAsI^2 = C^8H^{12}AsI,CdI.$$

La combinaison zincique traitée par une lessive bouillante de potasse fournit une huile pesante qui se concrète bientôt par le refroidissement.

En laissant la potasse en excès se carbonater et reprenant par l'alcool absolu, on obtient par évaporation une matière cristalline qui n'est autre que l'iodure d'arsenméthylium; la potasse retient en dissolution l'oxyde de zinc.

En remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle, on obtient des composés cristallisés de même constitution et isomorphes avec les précédents.

Avec l'arsenic libre et les iodures de méthyle et d'éthyle, on obtient pareillement

$$C^{16}H^{12}As^2I^4 = C^8H^{12}AsI,AsI^3$$
$$C^{16}H^{20}As^2I^4 = C^{16}H^{20}AsI,AsI^3.$$

Ces produits, traités à chaud par une lessive de potasse, se dédoublent en donnant de l'arsénite de potasse, de l'iodure de potassium et des iodures d'arsenméthylium et d'arsenéthylium.

Si au lieu d'opérer comme précédemment on évapore à sec et qu'on distille dans un gaz inerte, on obtient dans le récipient des produits huileux qui ne sont autres que l'arsentriméthyle et l'arsentriéthyle purs.

En traitant l'arsentriméthyle par l'iodure d'éthyle et l'arsentriéthyle

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 87. Juillet 1859.

par l'iodure de méthyle, on obtient des produits cristallisés et isomorphes avec les iodures d'arsenméthylium et d'arsenéthylium qui sont représentés par les formules

$$As(C^2H^3)^3(C^4H^5)I \quad \text{et} \quad As(C^4H^5)^3(C^2H^3)I.$$

L'arsentriméthyle pur est un liquide incolore bouillant au-dessous de 100°; il forme avec l'oxygène un composé cristallisé, déliquescent; il s'unit aussi directement au soufre, en formant de magnifiques cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il se combine pareillement avec l'iode et avec le brome.

Les formules de ces composés sont :

$$As(C^2H^3)^3O^2 \qquad As(C^2H^3)^3Br^2$$
$$As(C^2H^3)^3S^2 \qquad As(C^2H^3)^3I^2$$

Le phosphure du zinc, préparé en chauffant ce métal jusqu'à saturation dans des vapeurs de phosphore en présence d'un gaz inerte, se comporte à l'égard des iodures de méthyle et d'éthyle comme le fait l'arséniure de zinc. On obtient des produits semblables.

Ainsi on peut obtenir, en traitant le produit des tubes par la potasse, des iodures de phosphéthylium et de phosphométhylium :

$$Ph(C^4H^5)^4I$$
$$Ph(C^2H^3)^4I.$$

Les produits de la réaction des iodures éthylique et méthylique sur le phosphore de zinc se décomposent à la distillation comme les précédents et dégagent des liquides volatils qui sont la triméthylphosphine et la triéthylphosphine. Celles-ci, au contact de l'iodure de méthyle ou d'éthyle, reproduisent les composés

$$Ph(C^2H^3)^4I \quad \text{et} \quad Ph(C^4H^5)^4I.$$

Les iodures d'éthyle et de méthyle réagissent vivement en vases clos sur l'antimoine libre ou l'antimoniure de zinc; les produits obtenus, traités par la potasse, donnent à la distillation du stibéthyle; mais la difficulté de purifier les produits n'a pas permis d'en effectuer l'analyse. Il résulte des faits qui précèdent que, dans la réaction des iodures de méthyle et d'éthyle sur les corps de la famille du phosphore, les composés qui présentent le plus de tendance à se former peuvent être représentés par les formules

$$RMe^4I \quad \text{et} \quad REt^4I,$$

appartenant au groupement

$$RX^5.$$

Recherches sur l'acide iodacétique, par MM. PERKIN et DUPPA (1).

Après plusieurs tentatives infructueuses pour obtenir cet acide, les auteurs ont réussi à la préparer en faisant réagir l'éther bromacétique sur l'iodure de potassium. On mélange le bromacétate éthylique avec 3 fois son volume d'alcool, et on le met en contact avec l'iodure de potassium en poudre fine; le liquide jaunit et s'échauffe au bout de quelques heures; on filtre pour séparer le bromure de potassium formé, qu'on lave à l'alcool froid; on évapore au bain-marie les liqueurs alcooliques et on lave le résidu à l'eau pour enlever les dernières traces de bromure alcalin.

La réaction est représentée par

$$\underbrace{C^4H^5,C^4(H^2Br)O^4}_{\text{éther bromacétiq.}} + KI = \underbrace{C^4H^5,C^4(H^2I)O^4}_{\text{éther iodacétiq.}} + KBr$$

Pour isoler l'acide iodacétique, on décompose l'éther iodacétique par une dissolution concentrée de baryte jusqu'à disparition d'odeur; on précipite ensuite la baryte en excès par un courant d'acide carbonique; on filtre et on évapore le sel de baryte soluble jusqu'à cristallisation; l'iodacétate de baryte est décomposé par l'acide sulfurique ajouté peu à peu; on filtre, et on évapore la liqueur filtrée dans le vide sec.

L'acide iodacétique s'obtient ainsi en plaques rhomboïdales incolores, élastiques; il n'est pas déliquescent, fond à 82°, mais se colore légèrement par la mise en liberté d'une trace d'iode; une température plus élevée le décompose entièrement. Bouillie avec de l'oxyde d'argent, sa dissolution se décompose en iodure d'argent et acide glycolique.

La composition de l'acide iodacétique est représentée par la formule

$$C^4H^3IO^4.$$

Les iodacétates de potassium et d'ammonium sont solubles et nullement déliquescents.

L'iodacétate de barium cristallise; il est soluble dans l'eau; la dissolution est précipitée par l'alcool. Il renferme

$$C^4H^3IBaO^4.$$

L'iodacétate de plomb est soluble et cristallisable; à la température de l'ébullition ce sel se transforme en iodure de plomb et acide glycolique.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 93. Juillet 1859.

L'iodacétate éthylique est un liquide huileux plus dense que l'eau, d'une odeur encore plus irritante que celle du composé bromé correspondant; il se décompose spontanément à la lumière, avec mise en liberté d'iode.

Sur un nouveau mode de décomposition de l'acide picrique, par M. H. HLASIWETZ (1).

L'objet de ce mémoire est l'étude de l'action réductrice que le cyanure de potassium exerce sur l'acide picrique (trinitrophénylique), et la description d'un produit intéressant auquel cette action donne naissance.

On dissout dans 4 parties d'eau 2 parties de cyanure de potassium (préparé d'après le procédé de M. Liebig), et on ajoute peu à peu à la liqueur chauffée à 60° 1 partie d'acide picrique dissous dans 9 parties d'eau. La solution prend une teinte rouge de sang très-intense, et se remplit de cristaux fins et de couleur foncée. Le produit ainsi obtenu dégage une forte odeur d'acide prussique et d'ammoniaque, et se prend par le refroidissement en une bouillie épaisse. Au bout de quelques heures on passe à travers un linge, en exprimant fortement. On obtient ainsi une masse cristalline couleur de bronze, qu'on lave d'abord à l'eau et qu'on dissout ensuite dans une grande quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement la solution filtrée se recouvre d'une croûte cristalline d'un vert métallique et laisse déposer de petits cristaux brun rouge, et verts par réflexion. Ces cristaux constituent le sel de potasse d'un nouvel acide, que l'auteur nomme *isopurpurique*. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante. La solution est d'un pourpre pur et tellement intense, qu'il suffit de quelques parcelles du composé pour colorer une grande masse d'eau. Chauffé sur du platine, il détone avec violence et avec un faible dégagement de lumière. La décomposition commence à environ 215°. Elle s'accomplit à la température ordinaire, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. La solution du sel est précipitée par les sels d'argent, de plomb, de mercure et de baryte. Une solution concentrée de carbonate de potasse en précipite de l'isopurpurate de potasse devenu insoluble. La composition de ce sel est représentée par la formule

$$C^{16}H^{4}KAz^{5}O^{12}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 289. [Nouv. sér., T. XXIV.] Juin 1859.

Indépendamment de ce sel de potasse, l'auteur a étudié les isopurpurates de soude, d'ammoniaque, de baryte, de chaux, de plomb et d'argent.

De même que l'acide purpurique (1), l'acide isopurpurique ne peut être séparé de ses sels. Lorsqu'on traite une solution concentrée d'isopurpurate de potasse par l'acide sulfurique, ce sel se décompose, et la liqueur pourpre prend une couleur jaune et exhale une odeur piquante (d'acide cyanique?).

De même que l'acide purpurique, l'acide isopurpurique paraît être bibasique. Mais il est difficile de préparer des isopurpurates neutres. Lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution d'isopurpurate de potasse, la liqueur prend une magnifique couleur violet foncé, et il se précipite une substance très-colorée qui constitue probablement le sel neutre, mais qui s'altère très-rapidement.

On remarque des phénomènes analogues lorsqu'on traite les sels d'ammoniaque et de baryte par un excès de base.

En mélangeant une solution d'isopurpurate de potasse avec du nitrate d'argent ammoniacal, on voit se former un précipité brun violet gélatineux, sel d'argent très-basique, analogue à celui qui prend naissance dans les mêmes circonstances avec la murexide (Beilstein).

La formation de l'acide isopurpurique s'explique très-aisément à l'aide de l'équation suivante :

$$C^{12}H^{8}Az^{3}O^{4} + 3(C^{2}AzH) + 2HO = C^{16}H^{5}Az^{5}O^{12} + C^{2}O^{4} + AzH^{3}.$$

Il paraît renfermer 2 atomes d'azote, sous forme d'acide hypoazotique. On peut le comparer à l'acide isocyanurique, et envisager les deux acides comme de l'acide cyanique combiné à un nitrile nitrogéné (2).

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}(H^{2}X)Az \\ C^{2}HAzO^{2} \end{matrix}\right\} (3)}_{\text{acide isocyanurique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}(H^{2}X^{2})Az \\ 2(C^{2}HAzO^{2}) \end{matrix}\right\}}_{\text{acide isopurpurique.}}$$

S'il existait un acide nitroformique, il pourrait se transformer en acide isocyanurique par une réaction tout à fait analogue à celle qui donne naissance à l'acide isopurpurique avec l'acide trinitrophénique. On a en effet :

(1) Beilstein, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LV, p. 120.

(2) L. Schischkoff, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér., T. XLIX, p. 315.

(3) $X = AzO^{4}$.

$$\underbrace{C^{2}HAzO^{4}}_{\text{acide nitroformique.}} + 3C^{2}AzH + 2HO = \underbrace{C^{8}H^{3}Az^{3}O^{6}}_{\text{isocyanurique.}} + C^{2}O^{4} + AzH^{3}$$

$$\underbrace{C^{12}H^{3}Az^{3}O^{14}}_{\text{acide trinitrophénique.}} + 3C^{2}AzH + 2HO = C^{16}H^{3}Az^{3}O^{12} + C^{2}O^{4} + AzH^{3}$$

D'un autre côté, il est à remarquer que la formule de l'acide isopurpurique ne diffère de la formule de l'acide picramique que par les éléments de l'acide cyanique, comme le fait voir la comparaison des formules suivantes :

$C^{16}H^{3}Az^{3}O^{12}$ acide isopurpurique.

$C^{12}H^{3}Az^{3}O^{10}$ acide picramique.

C^{4} $Az^{2}O^{2}$ acide cyanique.

Recherches sur l'acétone, par M. A. RICHE (1).

En soumettant à l'action du courant de la pile produit par 3 éléments de Bunsen un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique dissous, l'auteur a observé un dégagement abondant d'hydrogène au pôle négatif, et de chlore provenant de la décomposition de l'acide chlorhydrique a réagi tout entier et avec énergie sur l'acétone.

On obtient une huile insoluble dans l'eau ; purifiée, elle bout à 117 et possède la composition de l'acétone monochlorée

$$C^{6}\left\{\begin{matrix}H^{5}\\Cl\end{matrix}\right\}O^{2} = 4 \text{ volumes de vapeur.}$$

C'est un liquide incolore, irritant fortement les yeux. Sa densité à 14° est = 1,14. Sa densité de vapeur est = 3,4.

En substituant l'acide bromhydrique à l'acide chlorhydrique dans l'action de l'acétone en présence du courant électrique, l'auteur a obtenu l'acétone monobromée

$$C^{6}\left\{\begin{matrix}H^{5}\\Br\end{matrix}\right\}O^{2}$$

En faisant passer pendant 4 ou 5 jours le courant électrique produit par 3 éléments de Bunsen dans un mélange de 2 parties d'acétone, 1 partie d'eau et 1 partie d'acide azotique ordinaire, le liquide reste limpide, mais répand une forte odeur de vinaigre.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 176, juillet 1859.

Si l'on sature par le carbonate de potasse, puis qu'on traite par l'alcool, on en retire de l'acétate de potasse.

Le sel obtenu après la saturation de l'acide dégage, quand on le chauffe avec de la potasse, des vapeurs alcalines qui sont de l'ammoniaque et de la méthylamine.

La présence de l'ammoniaque s'explique naturellement, l'auteur ayant prouvé qu'un courant électrique dirigé dans une solution d'acide azotique produit beaucoup d'ammoniaque.

Quant au fait de la production de la méthylamine ($C^2H^3H^2Az$), il viendrait à l'appui de l'hypothèse émise par Gerhardt sur la constitution de l'acétone, qu'il envisageait comme du méthylure d'acétyle

$$C^2H^3,C^4H^3O^2.$$

Sur l'isomérie des combinaisons organiques, par M. F. BEILSTEIN (1).

En examinant à fond les propriétés du composé $C^2H^4Cl^2$, isomérique avec la liqueur des Hollandais, et que M. Wurtz avait nommé provisoirement chlorure d'éthylidène, M. Beilstein a reconnu que ce corps est identique avec l'éther chlorhydrique monochloruré de M. Regnault. Ainsi le premier degré de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle montre l'identité la plus complète avec le produit de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde.

La densité du chlorure d'éthyle chloré est de 1,174 à 14°.

Celle du chlorure d'éthylidène est de 1,180 à 14°.

La différence entre les points d'ébullition (59° pour le chlorure d'éthylidène et 64° pour le chlorure d'éthyle monochloruré) peut être attribuée à la présence inévitable des produits plus chlorés, moins volatils, dans le chlorure d'éthyle monochloruré.

M. Beilstein a constaté que le premier produit de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle possède, comme le chlorure d'éthylidène de M. Wurtz, la propriété de fournir du chlorure d'aldéhydène en présence de l'alcool sodé. Il se forme en outre, dans les deux cas, une petite quantité d'acétal.

L'action d'une dissolution alcoolique de potasse sous pression est la même sur les deux composés. Il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'aldéhydène.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 134. Juillet 1859. Et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 22 juillet, p. 60.

L'ammoniaque en dissolution alcoolique agit d'une manière analogue. Les sels d'argent sont sans action sur les deux chlorures.

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore en excès transforme le chlorure d'éthylidène en sesquichlorure de carbone cristallisé identique avec le produit final de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle chloré.

En résumé, nous pensons que le nouveau sesquichlorure de chlorure d'éthylidène, donné par M. Wurtz au produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde, doit disparaître, puisque cette substance n'est pas simplement isomérique, mais identique avec le chlorure d'éthyle monochloré.

Sur la transformation de l'acétal en aldéhyde,

par M. Fr. BEILSTEIN (1).

Si l'on chauffe l'acétal pendant deux jours, de 150 à 200°, avec de l'acide acétique cristallisable, on obtient de l'éther acétique, comme l'a indiqué M. Wurtz; mais si, en modifiant le produit de la réaction, on recoit ce qui passe au-dessous de 60° dans de l'éther ammoniacal, on croit se former des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque.

$$C^4H^{10}O^2 + C^2H^4O^2 = C^4H^8O^2 + C^2H^6O^2 + C^2H^4O \quad (2)$$

L'acide acétique anhydre réagit d'une manière analogue sur l'acétal; chauffé avec ce dernier, pendant deux jours, à 150 ou 200°, il donne de l'aldéhyde et de l'éther acétique.

D'après M. Beilstein, l'acétal peut être envisagé comme dérivé d'une seule molécule d'eau, et sa constitution peut s'exprimer par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^9O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

qui représente la combinaison éthylée d'un alcool renfermant le radical C^4H^9O.

Le composé intermédiaire de MM. Wurtz et Frapolli C^4H^9O,Cl (3) serait le chlorure correspondant à cet alcool.

(1) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 1121. Juin 1859.

(2) C = 12, H = 1, O = 16.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 101.

Sur le dioxyméthylène, par M. A. BOUTLEROW (1).

Dans un travail précédent, M. Boutlerow avait prouvé qu'en faisant réagir l'éthylate de soude sur l'iodoforme on obtenait l'iodure de méthylène $C^2H^2I^2$.

L'auteur, en faisant réagir l'iodure de méthylène sur l'acétate d'argent, d'après la méthode de M. Wurtz, a produit le méthylglycol diacétique $\left.\begin{matrix}C^2H^2\\2(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\}O^4$.

Mais ce composé, traité par les alcalis, ne fournit pas de méthylglycol, dont la formule à l'état libre devrait être $\left.\begin{matrix}C^2H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$, par analogie avec le glycol; toutes les expériences de M. Boutlerow tendent à rendre douteuse l'existence d'un alcool diatomique renfermant le radical C^2H^2.

En continuant ses recherches, et en substituant à l'acétate d'argent l'oxalate pour le faire réagir sur l'éthylate de soude, M. Boutlerow n'a pas obtenu de méthylglycol oxalique, mais il a observé une réaction particulière qui a donné naissance à un corps qu'il a appelé le *dioxyméthylène*. Ce corps est un isomère de l'acide acétique monohydraté.

L'auteur, pour faire réagir l'oxalate d'argent sur l'iodure de méthylène équivalent à équivalent, ajoute du verre pilé au mélange : il modère ainsi la violence de la réaction, qui s'accomplit à une douce chaleur. On peut encore opérer sous une couche de naphte : lorsqu'on élève la température il se dégage en abondance de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et il se produit un composé nouveau solide et volatil : c'est le dioxyméthylène. Sa formule, contrôlée par la densité de sa vapeur, est $C^4H^4O^4$; il renferme deux fois les éléments du méthylène entrant dans le composé $C^2H^2O^2$, qui, s'il existait, correspondrait à $C^2H^2I^2$. On pourrait l'envisager comme l'éther du méthylglycol, si les recherches de M. Wurtz n'avaient pas démontré que les éthers des alcools bibasiques renferment le même nombre d'équivalents de carbone que les alcools bibasiques eux-mêmes.

Le dioxyméthylène prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2\left(\begin{matrix}C^4O^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4\right)}_{\text{oxalate d'argent.}} + \underbrace{2(C^2H^2I^2)}_{\text{iodure de méthylène.}} = C^4H^4O^4 + 4AgI + 2C^2O^4 + 2C^2O^2.$$

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 137. Juillet 1859. Et *Bulletin de la Société chimique*, p. 48. Séance du 24 juin 1859.

On voit que le groupe organique renfermé dans l'oxalate d'argent ne prend aucune part dans la formation du dioxyméthylène, sinon c'est pour diminuer l'énergie de la réaction en se décomposant en produits gazeux.

L'oxalate se comporte comme devrait le faire l'oxyde d'argent; et en effet, celui-ci, employé avec précaution sous le napthe, réagit sur l'iodure de méthylène et fournit une certaine quantité de dioxyméthylène; si l'on opérait sans précaution, on aurait la trace d'une explosion violente.

Le dioxyméthylène ne possède qu'une faible odeur à froid; à chaud l'odeur devient caractéristique et très-irritante; il est neutre au papier et sans saveur; il se sublime pour ainsi dire sans fondre, par l'action de la chaleur. Une ébullition prolongée avec de l'eau finit par le dissoudre.

L'iodure rouge de phosphore réagit énergiquement sur le dioxyméthylène; il se forme de l'iodure de méthylène.

Le dioxyméthylène réduit à chaud les oxydes d'argent et de mercure.

Une lessive de potasse caustique le dissout facilement et le transforme en un acide non volatil.

Le gaz ammoniac sec réagit sur le dioxyméthylène; la température s'élève, il se dégage un liquide aqueux et il se forme un nouveau produit solide, cristallisable et volatil sans altération.

M. Boutlerow a essayé d'extraire le méthylène C^2H^2 des composés qu'il a obtenus, notamment de l'iodure $C^2H^2I^2$; mais il n'y est pas parvenu. En traitant l'iodure de méthylène par le chlore et par le brome il a réussi à préparer le chlorure de méthylène $C^2H^2Cl^2$, liquide dense, bouillant entre 40 et 41°, et le bromure de méthylène $C^2H^2Br^2$.

Sur l'oxydation du glycol et sur quelques sels de l'acide glyoxylique,

par M. H. DEBUS (1).

On sait que M. Wurtz a observé la formation des acides glycolique et oxalique dans l'oxydation du glycol par l'acide nitrique. L'auteur a reconnu qu'indépendamment de ces acides il se forme une certaine quantité d'acide glyoxylique et un corps qui se comporte avec quelques réactifs comme le glyoxal $C^2H^2O^2$ (2).

Il regarde le glyoxal comme l'aldéhyde de l'acide oxalique, et admet

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. IX, p. 717. Mars 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LII, p. 114.

qui existe entre le glycol, le glyoxal et l'acide oxalique les mêmes relations qu'entre l'alcool, l'aldéhyde et l'acide acétique (1) :

C^2H^6O	C^2H^4O	$C^2H^4O^2$
alcool.	aldéhyde.	acide acétique.
$C^2H^6O^2$	$C^2H^2O^2$	$C^2H^2O^4$
glycol.	glyoxal.	acide oxalique.

Voici, d'après M. Debus, la composition et les caractères de différents sels que forme l'acide glyoxylique, et qui n'ont pas encore été décrits :

Glyoxylate d'argent $C^2HAgO^3 + H^2O$. Poudre blanche cristalline obtenue par double décomposition avec le nitrate d'argent et le glyoxylate d'ammoniaque.

Glyoxylate de baryte $C^2HBaO^3 + 2H^2O$. On neutralise à la température ordinaire, avec du carbonate de baryte, de l'acide glyoxylique étendu, et on évapore dans le vide. A un certain degré de concentration le liquide laisse déposer de petits cristaux de glyoxylate de baryte. Lorsqu'on chauffe ce composé à 120° ou qu'on fait bouillir sa solution aqueuse, il est partiellement décomposé en oxalate de baryte et en acide glycolique.

Le *glyoxylate de zinc* $C^2Zn^2O^3 + 2H^2O$ constitue un précipité blanc cristallin qu'on obtient par double décomposition avec une solution concentrée de glyoxylate de chaux et avec de l'acétate de zinc. Ce sel est légèrement soluble dans l'eau, il est aisément dissous par les acides acétique et chlorhydrique et par la potasse caustique. Les 2 atomes d'eau ne peuvent pas en être séparés sans décomposition.

Glyoxylate d'ammoniaque $C^2H(AzH^4)O^3$. Ce sel a été préparé en précipitant une solution de glyoxylate de chaux avec une quantité équivalente d'oxalate d'ammoniaque et en évaporant dans le vide la solution filtrée. Il constitue de petits cristaux prismatiques, incolores, et facilement solubles dans l'eau. La solution concentrée devient jaune lorsqu'on la fait bouillir ou qu'on l'évapore à 100°. Elle forme immédiatement des précipités blancs cristallins avec le nitrate d'argent et l'acétate de plomb; avec le sulfate de cuivre, seulement au bout de quelque temps.

D'après la composition de ce sel ammoniacal, la formule de l'acide glyoxylique est $C^2H^2O^3$. C'est un fait digne de remarque que les autres sels de cet acide renferment 1 ou 2 atomes d'eau qui ne peuvent pas en être séparés sans que le sel lui-même se décompose.

(1) C = 12, H = 1, O = 16.

On n'a point démontré nettement la présence du glycol parmi les produits d'oxydation du glycol, mais la formation dans cette réaction peut être regardée comme très-probable. Le glycol est en effet aux acides glyoxylique et oxalique, qui prennent naissance tous les deux par l'oxydation de l'alcool, ce que l'aldéhyde éthylique est à l'acide acétique. La relation qui existe entre l'acide glycolique et l'acide oxalique est la même que celle qui existe entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

$C^2H^2O^3$	SH^2O^3
acide glycolique.	acide sulfureux.
$C^2H^2O^4$	SH^2O^4
acide oxalique.	acide sulfurique.

Quelques chimistes regardent l'acide glycolique comme bibasique. Mais cette vue ne s'accorde point avec la capacité de saturation de l'acide glycolique; car cet acide ne se combine qu'à un seul atome de base, et avant d'avoir découvert des glycolates de la forme $C^2H^2M^2O^3$, on n'est point autorisé à regarder l'acide glycolique comme bibasique et à le considérer comme l'acide acétique du glycol. C'est l'acide oxalique qui offre cette relation avec le glycol.

On pourrait considérer l'acide glycolique comme de l'acide acétique dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par de l'eau oxygénée (1).

$$C^2H^4O^2 = \text{acide acétique}$$
$$C^2H^3(HO)O^2 = \text{acide glycolique.}$$

Mais cette vue ne paraît pas fondée. Rappelons d'abord que l'acide glycolique dérive de la glycolide ($C^2H^2O^2$) par la fixation d'un atome d'eau. Si donc l'acide glycolique renfermait de l'eau oxygénée, la glycolide elle-même devrait en renfermer. Or il ne peut pas en être ainsi. En effet, lorsque le monochloracétate de potasse se décompose il se forme, d'après M. Kekulé, de la glycolide et de l'acide glycolique (2), et si le sel pouvait être obtenu anhydre, il ne se formerait sans doute que de la glycolide

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\K\end{matrix}\right\}O = ClK + C^2H^2O,O$$

D'après ce mode de formation, la glycolide ne saurait renfermer de

(1) M. Kolbe a émis cette vue sur la constitution de l'acide glycolique. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 265.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LXII, p. 495.

l'eau oxygénée. Elle contient le radical diatomique C^2H^2O, qui est combiné à de l'oxygène. Il en résulte que l'acide glycolique lui-même ne saurait être envisagé comme de l'acide acétique dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par de l'eau oxygénée.

Le tableau suivant indique comment on peut faire dériver empiriquement de l'hydrure d'éthyle quelques-uns des composés qui ont été mentionnés dans ce travail :

$C^2H^2H^2H^2$	hydrure d'éthyle.
$C^2H^2H^2O$	aldéhyde.
$C^2H^2O\,O$	glyoxal et glycolide.
$C^2O\,O\,O$	acide oxalique anhydre.
$C^2H^2H^2H^2 + O$	alcool.
$C^2H^2H^2O + O$	acide acétique.
$C^2H^2O\,O + O$	acide glyoxylique.
$C^2O\,O\,O + O$	acide carbonique.
$C^2H^2H^2H^2 + H^2O = C^2H^8O$.	
$C^2H^2H^2O + H^2O$	glycol.
$C^2H^2O\,O + H^2O$	acide glycolique.
$C^2O\,O\,O + H^2O$	acide oxalique.

Faits pour servir à l'histoire des bases organiques,

par M. A. W. HOFMANN (1).

Un mélange de dibromure d'éthylène et de phénylamine en grand excès, maintenu en ébullition pendant une demi-heure, se prend en masse. Traitée par l'eau, cette masse se sépare en bromure de phénylammonium qui se dissout, et en une substance résineuse ne se solidifiant qu'imparfaitement.

Cette substance est la diphényldiamine monoéthylénique. On la purifie en la transformant en chlorure difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool bouillant. Le chlorure est décomposé par la potasse, et la base se sépare à l'état d'une huile qui se solidifie bientôt.

Son analyse conduit à la formule

$$C^{28}H^{16}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H^4\end{matrix}\right\} Az^2,$$

expression qu'ont vérifiée les analyses du chlorure et du sel de platine.

(1) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 1085. Juin 1859.

Cette combinaison se distingue de la diphényldiamine diéthylénique (1), car elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, tandis que la dernière ne s'y dissout que difficilement; elle fond à 57°, tandis que la combinaison diéthylénique ne fond qu'à 157°.

La base monoéthylénique se change aisément en base diéthylénique, lorsqu'on chauffe le mélange de la base et du dibromure d'éthylène en présence de l'alcool au bain-marie.

On a

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + (C^4H^4)''Br^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2''\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2 + \left[\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2\right]''Br^2$$

Le dibromure d'éthylène attaque l'éthylamine à la température ordinaire; les produits de réaction sont variables; mais ils renferment toujours deux bromures correspondant aux sels dérivés de la phénylamine :

$$C^{12}H^{18}Az^2Br^2 = \left[\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^5)^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2\right]''Br^2$$

$$C^{10}H^{20}Az^2Br^2 = \left[\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2''\\(C^4H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right]''Br^2$$

La base correspondante au premier est cristallisée, ainsi que le chlorure et le bromure; elle est caustique, possède une odeur d'ammoniaque et ressemble à l'acide stéarique.

Elle renferme :

$$C^{12}H^{18}Az^2O^2 = \left[\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^5)^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2\right]''O^2$$

C'est l'oxyde d'un métal diatomique, l'éthylène-diéthyldiammonium.

La seconde base est un liquide visqueux, bouillant à 185°; elle forme des sels très-solubles; mais le sel de platine ne se dissout que difficilement et peut être obtenu cristallisé.

La base diéthylénique s'obtient facilement par l'action du dibromure d'éthylène sur la combinaison monoéthylénique.

(1) Ou éthylène-phénylamine $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2$. Voyez page 112. Le chlorure de cette base est $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2, Cl^2$, et non pas $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2, Cl^2$, comme on l'a écrit par erreur page 114 et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LIV, p. 122.

Action du sulfure de carbone sur l'amylamine, par M. HOFMANN (1).

Lorsqu'on soumet l'amylamine à l'action du sulfure de carbone, on obtient une substance cristallisée, que M. Wagner avait, d'après son mode de formation, considérée comme de la thialdine, opinion dont M. Hofmann a déjà démontré l'inexactitude. De récentes recherches lui ont permis de bien établir la nature de ce corps.

On l'obtient aisément en mélangeant de l'amylamine anhydre avec une solution de sulfure de carbone sec dans l'éther anhydre. Le mélange s'échauffe et laisse déposer par le refroidissement des écailles blanches brillantes, à peine solubles dans l'éther.

Ce nouveau corps est à peu près insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'alcool; à l'état sec il peut rester un certain temps exposé à la température de 100° sans entrer en fusion; mais à la fin il se liquéfie et se décompose complétement. La même décomposition se produit, mais avec plus de lenteur, à la température ordinaire; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, tandis qu'il reste du soufre libre et une nouvelle substance cristallisée extrêmement fusible, insoluble dans l'eau, mais soluble à la fois dans l'alcool et l'éther.

L'analyse assigne au corps produit dans l'action du sulfure de carbone sur l'amylamine la formule $C^{11}H^{13}Az^2S^2$, ou mieux $C^{22}H^{26}Az^2S^4$; il prend naissance par la combinaison directe du sulfure de carbone avec 2 équivalents d'amylamine

$$2C^{10}H^{13}Az + C^2S^4 = C^{22}H^{26}Az^2S^4.$$

Une simple coup d'œil jeté sur cette formule suffit pour faire considérer ce composé comme l'amylsulfocarbamate d'amylamine.

$$C^{22}H^{26}Az^2S^4 = C^{10}H^{13}Az, C^{12}H^{13}AzS^4 = \left[(C^2S^2)''\begin{matrix}(C^{10}H^{11})HAz\\(C^{10}H^{11})H^3Az\end{matrix}\right]S^2$$

L'expérience confirme d'ailleurs cette hypothèse lorsqu'on traite ce corps par l'acide chlorhydrique, il s'en sépare un liquide huileux qui se solidifie peu à peu, et qu'il est facile de reconnaître pour de l'acide amylsulfocarbamique. La solution acide renferme de l'amylamine, qu'on peut mettre en liberté par la potasse.

(1) *Philosophical Magazine*, n° 115, t. XVII, p. 368. Mai 1859.

L'éthylamine, traitée de la même façon, fournit des résultats analogues; l'auteur a pu établir quantitativement la similitude des deux réactions.

Il est intéressant de comparer la manière dont se comporte l'amylamine en présence du sulfure de carbone, à l'action qu'excerce celui-ci sur la phénylamine. Si ces deux alcalis en effet donnent lieu à des réactions analogues, on doit s'attendre à former dans ce dernier cas du phénylsulfocarbamate de phénylamine. Mais l'expérience a prouvé qu'il n'en est pas ainsi, et que la phénylamine traitée par le sulfure de carbone donne immédiatement de la diphénylsulfocarbamide (sulfocarbanilide), en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré :

$$2(C^{12}H^7Az) + C^2S^4 = C^{26}H^{12}Az^2S^2 + H^2S^2.$$

Cependant l'auteur regarde comme très-probable que des expériences subséquentes établiront une analogie parfaite entre les deux modes d'action.

La diphénylsulfocarbamide est probablement le produit de la décomposition d'un phénylsulfocarbamate de phénylamine.

$$\underbrace{C^{26}H^{14}Az^2S^4}_{\text{phénylsulfocarbamate de phénylamine (1)}} = H^2S^2 + \underbrace{C^{26}H^{12}Az^2S^2}_{\text{diphénylsulfocarbamide}}$$

Et de même, sans doute, un examen plus approfondi de la substance cristallisée obtenue par l'action de la chaleur sur l'amylsulfocarbamate d'amylamine la fera reconnaître pour de la diamylsulfocarbamide.

$$\underbrace{C^{22}H^{26}Az^2S^4}_{\text{amylsulfocarbamate d'amylamine}} = H^2S^2 + \underbrace{C^{22}H^{24}Az^2S^2}_{\text{diamylsulfocarbamide.}}$$

La dissemblance apparente entre les deux réactions se réduirait alors à une différence de stabilité entre les acides sulfocarbamiques des séries amylique et phénylique.

(1) Philosophical Magazine n° 117, t. XVIII, p. 65. Janv. 1859.

Recherches sur une nouvelle classe de bases organiques,

par M. Charles WOOD (1),

Communiquées par M. HOFMANN.

Dans son remarquable mémoire sur la réduction des composés nitrés de la naphtaline, M. Zinin a fait voir que le produit rouge obtenu en traitant la naphtaline binitrée par l'hydrogène sulfuré finissait par donner un alcali cristallisé en aiguilles incolores, la semi-naphtalidine $C^{20}H^{10}Az^2$; il semblait attribuer la coloration rouge de cuivre du produit primitif à la présence d'une matière colorante étrangère. Cette substance rouge de cuivre paraît avoir été observée aussi par Laurent; car il dit que l'hydrogène sulfuré, en agissant sur la naphtaline binitrée, engendre un alcali de couleur rouge carmin. Jusqu'ici on admettait généralement que cet alcali constituait la nitronaphtylamine.

Ces cristaux rouges ont été récemment l'objet d'une étude attentive de la part de M. Wood.

Un courant d'hydrogène sulfuré dirigé à travers une solution de dinitronaphtaline dans l'alcool ammoniacal bouillant et concentré, réduit lentement le composé nitré. L'action dure deux ou trois heures, pendant lesquelles la majeure partie de l'alcool distille; le résidu est acidifié par l'acide sulfurique étendu, et le liquide chauffé jusqu'à l'ébullition. Après filtration, celui-ci laisse déposer par le refroidissement un sulfate brun jaunâtre, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. En traitant par l'ammoniaque le sulfate solide, sa couleur vire à un beau rouge carmin; la base ainsi mise en liberté est lavée à l'eau froide, et purifiée finalement par une cristallisation dans l'eau ou l'alcool étendu.

Ainsi préparée, cette substance, pour laquelle M. Wood propose le nom de *ninaphtylamine*, se présente en masse légère floconneuse formée de petits cristaux aciculaires qu'une température de 100° décompose partiellement. Elle se dissout difficilement dans l'eau bouillante, mais est extrêmement soluble dans l'alcool et l'éther.

Séchée dans le vide sur l'acide sulfurique, la ninaphtylamine possède la formule $C^{20}H^8Az^2O^2$, que confirme l'analyse de quelques sels.

Le *sulfate de ninaphtylamine* s'obtient soit en faisant recristalliser le sel brut, soit en dissolvant la base dans l'acide étendu; il forme des paillettes blanches, décomposables par l'ébullition dans l'eau. Sa formule est $2(C^{20}H^8Az^2O^2)H^2S^2O^8$.

(1) *Philosophical Magazine*, n° 117, t. XVIII, p. 68. Juin 1859.

Le *chlorhydrate de ninaphtylamine* s'obtient comme le sulfate, auquel il ressemble beaucoup. Sa formule est $C^{20}H^8Az^2O^2, ClH$.

Le *sel de platine* se dépose en cristaux brun jaunâtre lorsqu'on mélange une solution concentrée de bichlorure de platine avec une solution alcoolique ou éthérée de la base. Il possède la constitution ordinaire des sels de ce genre : $C^{20}H^8Az^2O^2, ClH, PtCl^2$.

La manière la plus simple de comprendre la composition et la formation du nouveau corps est de le considérer comme un produit de substitution de la naphtylamine, mais différent des produits de substitution nitrés ordinaires, en ce sens qu'il contiendrait les éléments du bioxyde d'azote, au lieu de renfermer de l'acide hypoazotique.

$$\text{Naphtylamine}\quad C^{20}H^9Az = \left.\begin{matrix} C^{20}H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Ninaphtylamine}\quad C^{20}H^8Az^2O^2 = \left.\begin{matrix} C^{20}(H^6AzO^2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Sa formation est représentée par l'équation :

$$\underbrace{C^{20}[H^6(AzO^4)^2]}_{\text{dinitronaphtaline.}} + 4H^2S^2 = 3H^2O^2 + 8S + \underbrace{C^{20}[H^8AzO^2]Az.}_{\text{ninaphtylamine.}}$$

Les corps dans lesquels le bioxyde d'azote entre comme produit de substitution sont extrêmement rares. Quelques chimistes ont considéré l'éther nitreux comme de l'alcool dans lequel le bioxyde d'azote s'est substitué à l'hydrogène.

$$\text{Alcool}\quad C^4H^6O^2 \qquad \text{Éther nitreux}\quad C^4\left(\begin{matrix} H^5 \\ AzO^2 \end{matrix}\right)O^2.$$

Les exemples les plus remarquables de substitutions de ce genre ont été trouvés par MM. Church et Perkin dans les matières colorantes produites par l'action de l'hydrogène naissant sur les produits nitrés, ou de l'acide nitreux sur certaines monoamines.

$$\text{Phénylamine}\quad C^{12}H^7Az$$

$$\text{Nitrosophényline}\quad C^{12}\left(\begin{matrix} H^6 \\ AzO^2 \end{matrix}\right)Az$$

$$\text{Naphtylamine}\quad C^{20}H^9Az$$

$$\text{Nitrosonaphtyline}\quad C^{20}\left(\begin{matrix} H^8 \\ AzO^2 \end{matrix}\right)Az$$

Ainsi représentées, ces substances paraissent se rapprocher de la

base découverte par M. Wood. En réalité, la nitrosonaphtyline possède la même composition que la ninaphtylamine; mais une comparaison même superficielle des propriétés de ces deux corps exclut l'idée qu'ils soient identiques entre eux.

La formation de la ninaphtylamine promet une augmentation considérable du nombre des dérivés nitrés des monamines aromatiques. A chacune de ces substances correspond probablement une base de substitution nitrique et nitreuse; mais jusqu'à présent nous n'en connaissons pas une seule qui possède les deux à la fois, comme le montrent l'examen des deux groupes suivants, qui sont les mieux connus.

Groupe phénylique.		Groupe naphtylique.	
Phénylamine	$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$	Naphtylamine	$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{7} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$
Corps inconnu	$\left.\begin{matrix} C^{12}(H^{4}\,AzO^{2}) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$	Ninaphtylamine	$\left.\begin{matrix} C^{20}(H^{6}AzO^{2}) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$
Nitrophénylamine	$\left.\begin{matrix} C^{12}(H^{4}\,AzO^{4}) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$	Corps inconnu	$\left.\begin{matrix} C^{20}(H^{6}AzO^{4}) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$

Sur le corps appelé cyanoforme, par M. C. NACHBAUR (1).

Lorsqu'on distille à une douce chaleur, par petites portions, un mélange de cyanure de mercure et d'acétate de chaux sec, on recueille un liquide jaunâtre, qui brunit rapidement, et dans le col de la cornue, il se dépose des cristaux d'acétamide.

Le liquide renferme de l'acétonitrile, de l'acétone, de l'acide cyanhydrique et le produit que M. Bonnet a décrit sous le nom de cyanoforme. Ce dernier n'est autre chose qu'une base nouvelle qu'on peut séparer de la manière suivante.

On distille au bain-marie; la température se maintient longtemps entre 70° et 80°. On recueille à part la portion qui passe à cette température. Quand la distillation se ralentit, on chauffe à feu nu, et l'on examine de temps à autre une goutte du liquide qui passe, en y ajoutant une goutte d'acide oxalique concentré ou d'acide sulfurique. Lorsque la goutte se prend en masse cristalline, on change de nouveau le récipient; la base nouvelle est contenue dans la portion qui distille à partir de ce moment.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 303. [Nouv. sér., T. XXXIV.]

Le produit distillé est incolore; il possède une odeur désagréable qui rappelle celle de la propylamine; sa réaction est alcaline. Il jaunit à la longue. Sous l'influence d'une température élevée ou par l'ébullition avec de l'eau, il se décompose en formant de l'acide cyanhydrique. Il est miscible en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

Le chlorure de platine y produit un faible précipité cristallin; l'azotate d'argent un précipité de cyanure d'argent; le perchlorure de fer un précipité brun qui, lorsque les proportions sont convenables, bleuit quand on chauffe le liquide.

Chauffé avec de l'oxyde de mercure, il donne du cyanure de mercure avec production d'un gaz.

Il n'a pas été possible de préparer la base libre dans un état convenable pour l'analyse. On a obtenu les sels suivants :

Oxalate. — La masse cristalline obtenue en saturant avec précaution le liquide par de l'acide oxalique concentré est exprimée, rapidement lavée avec un peu d'eau froide, et fortement pressée entre des doubles de papier joseph. On ne peut pas faire recristalliser cet oxalate; lorsqu'on fait bouillir sa solution il dégage de l'acide cyanhydrique, et il reste dans le liquide de l'oxalate d'ammoniaque.

Ce sel a présenté la composition suivante :

$$C^{20}H^{20}Az^4O^8 = C^{12}H^{18}Az^2,C^4Az^2,C^4H^2O^8.$$

On a déterminé directement la quantité de cyanogène et la quantité d'acide oxalique qu'il renferme; on y a trouvé 2 équivalents de cyanogène et 1 équivalent d'acide oxalique ($C^4H^2O^8$).

Sulfate. — Ce sel est très-soluble dans un excès d'acide sulfurique; il se décompose comme l'oxalate. Il renferme

$$C^{12}H^{18}Az^2,C^4Az^2,S^2H^2O^8.$$

Les acides chlorhydrique, azotique et succinique n'ont donné aucun sel défini.

Combinaison avec l'iodure de mercure. — A une douce chaleur la base dissout l'iodure de mercure en quantité considérable et paraît former avec lui plusieurs combinaisons. Lorsqu'on emploie une solution étendue de la base et qu'on la sature à chaud d'iodure de mercure, on obtient des cristaux très-beaux, d'un éclat argentin, et qui rougissent rapidement à l'air. On ne peut pas les chauffer. Ils sont très-peu solubles dans l'eau froide.

Leur analyse a conduit à la formule empirique $C^{16}H^{18}Az^4Hg^8I^4$.

L'auteur n'assigne pas encore de formule rationnelle à la base qu'il

vient de décrire. Il suppose cependant qu'elle peut appartenir à la classe des ammoniaques conjuguées avec le cyanogène, dont la cyaniline de M. Hofmann est un représentant.

Si la composition de la cyaniline est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^5)^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + Cy^2,$$

on aurait pour la formule de la nouvelle base :

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^7)^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + Cy^2,$$

La triméthylamine absorbe rapidement le cyanogène, en donnant un précipité brun analogue au paracyanogène. Le liquide filtré dissout l'iodure de mercure et donne un sel dont la forme, examinée au microscope, diffère notablement de celle du composé dérivé de la nouvelle base.

Mémoire sur la fermentation alcoolique, par M. L. PASTEUR (1).

Voici les principaux résultats des recherches de M. Pasteur :

1° L'acide de la fermentation alcoolique n'est dans aucun cas de l'acide lactique ou de l'acide acétique, comme on l'avait admis jusqu'à ce jour.

2° L'alcool et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits du dédoublement du sucre. Il s'y joint constamment de l'acide succinique et de la glycérine. Les proportions de l'acide succinique varient entre 5 et 7 millièmes ; celles de la glycérine entre 25 et 36 millièmes du poids du sucre.

3° L'alcool et l'acide carbonique ne forment pas équation avec un poids déterminé de sucre ; il se dégage plus d'acide carbonique que n'en exige le poids d'alcool produit.

4° Plus de 1 % du poids du sucre se fixe sur la levure à l'état de matières diverses, parmi lesquelles l'auteur a reconnu la cellulose et les substances grasses.

En résumé, sur 100 grammes de sucre, 5 à 6 grammes ne suivent pas l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac, et cette portion de sucre

(1) Comptes rendus, t. XLVIII, p. 114. Juin 1859.

se transforme en assimilant de l'eau, de manière à fournir dans les cas les plus ordinaires :

Acide succinique	0gr 6	à	0gr 7	
Glycérine	3 2	à	3 6	
Acide carbonique	0 6	à	0 7	
Cellulose, matières grasses, etc.	1 2	à	1 5	
	3 6		6 5	

Ces produits se formant dans toutes les fermentations alcooliques effectuées dans les conditions les plus diverses, l'auteur admet qu'ils prennent naissance directement, et que ce ne sont pas des produits accessoires.

L'acide succinique et la glycérine se retrouvent en proportion notable dans le vin. Ainsi un litre de vin renferme 6 à 8 grammes de glycérine et 1 gramme à 1gr,5 d'acide succinique.

Le résidu solide de l'évaporation d'un litre de vin étant de 15 à 25 grammes, on voit que plus du tiers, souvent plus de la moitié des matériaux solides du vin sont restés inconnus jusqu'à ce jour.

Sur la composition de l'athamantine, par M. A. GEYGER (1).

Dans leur travail sur la base cristallisée, extraite de la semence d'*Athamanta oreoselinum*, MM. Winckler et Schnedermann avaient assigné à ce corps la formule :

$$C^{24}H^{15}O^{7} = \underset{\text{acide valérianique}}{C^{10}H^{10}O^{4}} + \underset{\text{oréoselone}}{C^{14}H^{5}O^{3}},$$

que Gerhardt a doublée.

La composition des dérivés nitré et chloré obtenus par M. Geyger paraît justifier l'opinion de Gerhardt.

Lorsqu'on introduit de l'athamantine dans de l'acide azotique fumant maintenu froid, la base s'y dissout ; l'eau précipite de la liqueur un corps pulvérulent amorphe, soluble dans l'alcool, l'éther et l'ammoniaque, et un peu soluble dans l'acide azotique étendu. La composition de ce produit se rapproche de la formule

$$C^{48}H^{27}(AzO^{4})^{3}O^{14}.$$

Cependant les analyses prouvent que corps obtenu était un mélange

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 359. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Juin 1859.

de plusieurs produits azotés, précipités ensemble par l'eau.

L'eau bromée transforme l'athamantine en une masse visqueuse peu propre à l'analyse.

Une solution alcoolique concentrée d'athamantine, étant additionnée d'eau, et l'émulsion ainsi obtenue traitée avec précaution par de l'eau chlorée étendue, on obtient une masse résineuse dont l'analyse conduit à peu près à la formule $C^{48}H^{29}ClO^{14}$.

Le chlore sec transforme d'abord l'athamantine en un produit analogue au précédent; plus tard il se condense dans le tube des gouttes d'acide valérianique.

Note sur le ligneux du blé, par M. POGGIALE (1).

L'auteur, en se référant à ses recherches antérieures sur la composition du son, considère comme défectueux les procédés employés avant lui pour la détermination de la cellulose contenue dans les aliments fournis par les végétaux; car la cellulose peu agrégée, comme celle qui existe dans l'intérieur des grains, est susceptible de se dissoudre en grande partie en présence des acides étendus et de se transformer en glucose.

Sur la composition de l'athamantine, par M. A. [illegible].

En effet l'auteur, après avoir séparé, à l'aide de la diastase, les matières amylacées du son et lavé le résidu, a obtenu de nouveau du glucose en traitant ce résidu avec une liqueur acide contenant 1 partie d'acide chlorhydrique fumant et 10 parties d'eau. Il fait remarquer que ces faits concordent avec les observations récentes de M. Pelouze, relatives à l'action des acides sur la cellulose.

M. Poggiale, en employant la diastase, a trouvé dans le son 30 à 35 % de cellulose, tandis qu'en faisant usage des acides et des alcalis il n'en trouvait que 10 %.

On peut du reste, suivant M. Poggiale, séparer complétement la dextrine et l'amidon sans attaquer sensiblement la cellulose, mais à la condition d'employer de l'acide chlorhydrique fumant additionné de 50 fois son poids d'eau.

L'analyse d'un échantillon de blé Beberi rouge d'Égypte a donné à l'auteur les résultats suivants :

Eau	12,175
Amidon	65,440
A reporter	77,615

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 128. Juillet 1859.

Matières azotées	10,335
Matières grasses	2,300
Matières fixes	1,895
Ligneux	7,855
	100,000

On ne saurait admettre, suivant l'auteur, que le blé ne contienne que 1 1/2 à 2 % de cellulose.

Dans l'analyse précédente le ligneux est dosé par différence.

Sur la présence de l'arsenic dans quelques engrais artificiels, et son absorption par les plantes [illegible] M. William DAVY (1).

Les chimistes savent que l'acide sulfurique du commerce renferme presque toujours des proportions notables d'arsenic, provenant des pyrites employées à la fabrication de cet acide. Il en existe surtout une variété, fortement colorée, désignée sous le nom d'acide sulfurique brun, que les fabricants d'engrais artificiels, et particulièrement de phosphate acide de chaux, préfèrent à cause de son bas prix. Cette variété renferme de grandes proportions d'arsenic que l'on considère comme sans importance pour ce genre de produits. C'est là une grande erreur; car les engrais arsénifères peuvent inoculer aux plantes une certaine quantité d'arsenic qui doit exercer une action plus ou moins grande au point de vue de leur emploi dans l'alimentation.

Pour étudier ce sujet M. Davy a vérifié d'abord ce fait qu'une plante, un pied de petits pois par exemple, arrosé seulement pendant une semaine avec une solution saturée d'acide arsénieux, poursuivait ensuite les différentes phases de son existence et parvenait sans encombre jusqu'à la période de maturité de ses graines, mais que toutes ses parties renfermaient de l'arsenic. Ayant ainsi établi que l'acide arsénieux pouvait être absorbé par les plantes sans que leur vitalité en souffrît, M. Davy chercha si des engrais arsénifères (du phosphate acide de chaux par exemple) agiraient de même : un chou, après avoir végété dans un sol artificiel formé de quatre parties de terreau pour une de phosphate acide, ayant été soumis à l'analyse, il y découvrit des preuves très-distinctes de la présence de l'arsenic. Enfin il prit des navets de Suède poussés dans un sol fumé avec du phosphate acide de chaux préparé au moyen de l'acide ci-dessus mentionné, et en opérant sur 1 kilogramme

(1) *Philosophical Magazine*, n° 118, t. XVII., p. 108. Août 1859.

environ de ces plantes, il y reconnut d'une manière non douteuse la présence de l'arsenic. L'expérience, répétée plusieurs fois, donna toujours le même résultat, et, chose curieuse, d'après les renseignements qui lui furent fournis, M. Davy apprit que ces navets avaient moins plu aux moutons que ceux venus dans un sol préparé avec le fumier ordinaire, et que même ces animaux n'avaient pu consommer assez des premiers pour être engraissés. Ces faits offrent de l'intérêt au point de vue médico-légal.

M. Davy termine son travail en annonçant qu'il a trouvé dans l'acide sulfurique de Dublin (densité = 1,780) 1 grain d'acide arsénieux par once, et quelques autres expérimentateurs en ont trouvé des quantités encore plus fortes, quelquefois le double.

CHIMIE ANIMALE

Sur la substance amyloïde de l'économie animale, par M. C. SCHMIDT (1).

D'après l'auteur, les corpuscules amyloïdes dont M. Virchow a signalé l'existence dans divers tissus de l'économie ne constituent point un hydrate de charbon voisin de la cellulose, mais une matière albuminoïde riche en azote. Car, d'une part, on n'a pas réussi à transformer ces corpuscules en sucre; de l'autre, en purifiant et en analysant des tissus qui en étaient remplis (rate dégénérée), on a obtenu 15 % d'azote. C'est la proportion d'azote que renferment les matières albuminoïdes. La présence d'une matière non azotée aurait dû déprimer ce chiffre.

De la présence du sucre dans le sang de la veine porte et dans celui des veines sushépatiques. Expériences de M. C. SCHMIDT (2).

M. Schmidt, confirmant les expériences de M. C. Bernard, a trouvé que le sang de la veine porte ne contient pas de sucre, tandis que le sang pris dans les veines hépatiques en renferme à peu près 1 % du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 250. [Nouv. sér., T. XXXIV] Mai 1859.

(2) Communication de M. Claude Bernard. *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 63.

résidu sec du sang chez les chiens en digestion, et 1/2 % chez l'animal à jeun.

Voici les nombres obtenus :

	Quantité de sucre	
	dans le sang de la veine porte; avant le foie.	dans le sang des veines hépatiques; après le foie.
Chien nourri de viande	»	0gr,93
id. *id.*	»	0gr,99
Chien à jeun pendant 2 jours	»	0gr,51

Sur l'équivalent de l'albumine et de la syntonine (fibrine musculaire), et sur leur titrage, par **M. C. BOEDEKER** (1).

Les solutions d'albumine et de fibrine musculaire dans l'acide acétique précipitent par le prussiate de potasse. Ces précipités possèdent, d'après l'auteur, une composition constante, dont il déduit pour l'albumine la formule $C^{144}H^{112}Az^{18}O^{44}S^{2}$, et pour la syntonine la formule $C^{144}H^{112}Az^{18}O^{42}S$.

L'auteur tire parti de cette propriété de l'albumine et de la syntonine pour doser ces substances par la méthode des volumes. Il prépare une solution de prussiate de potasse renfermant dans 1,000 centimètres cubes 1gr,309 de ce sel cristallisé. A chaque centimètre de cette solution correspond 0gr,01 d'albumine. Ce qui nous paraît difficile, ou au moins incommode dans ce procédé, c'est d'apprécier le moment où la précipitation de la matière albuminoïde dissoute dans l'acide acétique est complète. Il n'y a pas d'autre moyen de s'en assurer que la filtration des liqueurs. On commence par mêler la liqueur albumineuse avec son volume d'acide acétique, et pour un premier essai, on ajoute à 5 centimètres cubes de cette liqueur un volume égal de solution de prussiate. On agite bien et on filtre. La liqueur filtrée renferme ou un excès d'albumine ou un excès de prussiate. D'après les données acquises, on recommence d'autres essais jusqu'à ce que les liqueurs filtrées ne renferment ni excès d'albumine ni excès de prussiate.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 195. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

CHIMIE GÉNÉRALE

Sur les densités de vapeur à des températures très-élevées,

par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et L. TROOST (1).

La détermination de la densité de vapeur des corps dont le point d'ébullition est très-élevé et dépasse la température de ramollissement du verre, était une opération qui paraissait à peu près impossible avec les moyens de mesure que nous fournit la physique. Les plus hautes températures atteintes par M. Dumas et par M. Mitscherlich ne dépassent pas 500°. Les auteurs sont parvenus, à l'aide d'artifices ingénieux, à vaincre les trois grandes difficultés qui ont arrêté leurs devanciers dans cette voie et qui résultent de la nature des vases à employer, de la constance de la température pendant le temps de l'expérience, enfin de l'estimation de la température elle-même.

Le ballon à densité employé par les auteurs, terminé par un col étroit, est en porcelaine; il est fermé au moment voulu par la fusion du bec en porcelaine au dard du chalumeau à gaz oxyhydrogène, ou, pour parler plus exactement, par la soudure sur les bords de l'ouverture d'un petit couvercle en porcelaine. On obtient une fermeture hermétique gardant très-bien le vide.

La température constante à laquelle doit être porté le ballon est fournie par la vapeur d'un corps en ébullition à un degré de température suffisamment élevé pour dépasser de beaucoup la température d'ébullition du corps en expérience.

Les vapeurs destinées à produire une température constante sont formées dans un vase distillatoire en fer, que les auteurs ont déjà décrit (*Comptes rendus*, T. XLV, p. 821), exactement comme s'il s'agissait de porter à 100° une étuve au moyen de la vapeur d'eau bouillante. Les vapeurs employées ont été le mercure et le soufre (350 et 440°). Dans leurs dernières expériences les auteurs ont employé la vapeur de cadmium (860°) ou la vapeur de zinc (1040°).

Quant à la température, les auteurs se sont affranchis des difficultés de sa détermination précise, en opérant comparativement et dans des conditions exactement semblables avec la substance dont il s'agissait de connaître la densité de vapeur et avec une autre substance à densité de vapeur connue. MM. Deville et Troost ont donné la préférence

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 239. Août 1859. — Voir le premier mémoire des auteurs, *Comptes rendus*, T. XLV.

a la vapeur d'iode; leurs expériences donnent donc directement le rapport de la densité cherchée à la densité de vapeur de l'iode parfaitement connue. La grande densité de vapeur de ce dernier corps rend même les erreurs de pesées moins importantes. Cet artifice ingénieux rend inutile, on le voit, la connaissance de la température exacte à laquelle la vapeur en expérience a été portée.

Dans l'exécution les auteurs annoncent avoir opéré d'après le principe de la méthode de M. Dumas, en modifiant seulement ce que la nature des opérations rendait impraticable dans les circonstances qui avaient été choisies.

Voici quelques-uns des importants résultats obtenus par MM. H. Deville et Troost :

Soufre. — A 860° cent. la densité de vapeur du soufre est déjà 2,2 (1); en se rappelant les belles expériences de M. Cahours sur les densités de vapeur, les auteurs n'ont voulu considérer ce nombre comme définitif qu'après avoir démontré qu'il restait invariable en faisant l'expérience à des températures supérieures. Or ce nombre subsiste encore à 1040° environ, ce qu'ont démontré douze expériences concordantes. Ainsi l'anomalie signalée dans la loi des équivalents gazeux relativement au soufre disparaît définitivement. Lorsque la densité de vapeur est prise à une distance assez éloignée du point d'ébullition du soufre, les résultats sont tels qu'on peut admettre que l'équivalent 16 du soufre représente 1 volume de vapeur comme l'équivalent 8 de l'oxygène (2).

Sélénium. — Sa densité de vapeur présente les mêmes particularités que celle du soufre.

A 860° elle est de 8,2; à 1040° elle est de 6,37.

La théorie indiquerait 5,44, mais la vérification nécessitera l'emploi de nouveaux moyens d'expérience que les auteurs préparent pour arriver à la solution.

Phosphore. — A 1040° la densité est 4,5. Le calcul donne 4,4, en admettant que l'équivalent du phosphore représente 1 volume de vapeur.

Cadmium. — Densité à 1040° = 3,94. Le calcul donne 3,87, en admettant que l'équivalent du cadmium représente 2 volumes de vapeur.

(1) Ces nombres ont été calculés au moyen de la dilatation apparente de l'air ou de l'iode dans la porcelaine, qui augmente à peine de volume aux plus hautes températures.

(2) M. Bineau avait annoncé il y a plusieurs années que la densité de vapeur du soufre à 1000° était = 2,219. Les méthodes de l'auteur ne sont pas connues dans leurs détails. MM. Deville et Troost supposent que c'était par l'interprétation de résultats numériques obtenus à une plus basse température que M. Bineau était arrivé à ces nombres exacts de 2,218 et de 1000°.

Bromure d'aluminium. — Densité observée, 18,62 = 2 volumes.
— calculée, 18,5.

Iodure d'aluminium. — Densité observée, 27,0 = 2 volumes.
— calculée, 27,8.

Les auteurs font observer qu'à la température employée il a pu se produire ce phénomène de dissociation des éléments sur lequel M. H. Deville a récemment appelé l'attention des chimistes; c'est ce que prouvent quelques expériences sur la vapeur d'iodure d'aluminium portée à une température élevée, expériences que rapportent les auteurs.

Sur la théorie des solutions sursaturées, par **M. Hugo SCHIFF** (1).

M. Schiff rend compte d'expériences qu'il a faites pour vérifier la supposition que les solutions sursaturées renferment un sel moins hydraté et plus soluble que le sel cristallisé ordinaire. Il part du fait démontré par lui précédemment (2), que l'eau de cristallisation éprouve une contraction plus grande que l'eau servant simplement à dissoudre un sel; cela étant posé, si dans la solution sursaturée il y a transformation d'un sel en un autre moins hydraté, l'eau de cristallisation mise en liberté doit augmenter de volume, et par suite la dilatation qui se produit lorsque la solution cristallise doit être moindre que celle calculée en supposant que le sel ait conservé toute son eau.

Cette dilatation théorique peut se déduire de la densité de la solution, de celle du sel cristallisé et de celle des eaux mères restantes.

Pour déterminer la dilatation réelle on introduisait les solutions sursaturées dans un appareil analogue à un thermomètre. La capacité du réservoir était comprise entre 49 et 89 centimètres cubes. A ce réservoir était soudé un tube gradué dans lequel le liquide s'élevait au moment de la cristallisation.

Nous ne pouvons entrer plus avant dans le détail de ces expériences, qui, tout en touchant de près à la chimie, sont plutôt du domaine de la physique. Nous ajouterons seulement, comme exemple des résultats obtenus par ce procédé ingénieux, que la solution de sulfate de soude à 80 % ne se dilate en cristallisant que d'une quantité de très-peu supérieure à la dilatation de la solution à 70 %. On doit conclure de là que pendant la sursaturation la première solution s'est déjà dilatée, et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 68. [Nouv. sér., T. XXXV.] Juillet 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 325.

l'on peut expliquer ce fait par une transformation du sel hydraté en sel anhydre. Cette hypothèse est d'ailleurs appuyée par le dépôt après refroidissement, par la solution à 80 %, d'un sel moins hydraté qui ne se redissout plus entièrement lorsqu'on chauffe, et qui laisse au fond du vase une poudre cristalline de sel anhydre.

L'auteur a renouvelé les expériences qui l'avaient amené à conclure que la cristallisation des solutions sursaturées n'est pas due aux poussières de l'atmosphère (1). Ses nouvelles expériences l'ont confirmé dans son opinion. Un précipité de sulfate de baryte qui se forme au sein de solutions sursaturées ne détermine pas la cristallisation. Une électrolyse énergique n'exerce pas non plus d'influence.

CHIMIE MINÉRALE

Sur le poids atomique du graphite, par M. BRODIE (2).

Dans ce mémoire, l'auteur arrive aux résultats suivants : Le carbone, sous la forme de graphite, forme une série de composés particuliers différents de ceux qu'engendrent les autres variétés de charbon et auxquels le graphite seul peut donner naissance. Le graphite, dans certaines limites, fonctionne comme un élément distinct, capable il est vrai d'être transformé par certaines méthodes d'oxydation en acide carbonique, et de s'identifier avec les autres formes de charbon, mais possédant un poids atomique distinct et égal à 33(H = 1).

Après avoir décrit avec détails certaines expériences qui le portent à croire à l'existence d'un système particulier de composés formés par le graphite, l'auteur décrit une substance cristalline obtenue par l'oxydation prolongée du graphite. Cette substance consiste en tables transparentes d'un jaune pâle, qui, sous le microscope, présentent une structure distinctement cristalline. L'analyse de cette substance donne pour sa formule $C^{11}H^4O^5$(C = 12,O = 16). A en juger d'après le rapport de l'hydrogène à l'oxygène dans cette substance, d'après cette circonstance que le graphite seul la produit, et d'après ses propriétés physiques, on peut penser qu'elle correspond dans le système du graphite au composé obtenu par M. Wöhler dans le système graphitoïde du silicium, et auquel ce chimiste attribue la formule

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVI, p. 111.
(2) *Chemical Gazette*, p. 319. 15 août 1859. N° 404.

$Si^4H^4O^5$ ($Si = 21$). Si l'on considère cette conclusion comme correcte, on doit en inférer que ces deux corps sont constitués de la même manière. Dans cette hypothèse, pour arriver au poids atomique du graphite, le poids total du carbone, 132, dans la combinaison ci-dessus indiquée, doit être divisé par 4, ce qui donne le nombre 33, et pour la formule de ce corps, en écrivant $Gr = 33$, on trouve $Gr^4H^4O^5$.

Cette conclusion est confirmée d'une manière remarquable par la chaleur spécifique du graphite. En effet, on sait que les chaleurs spécifiques des corps simples sont en raison inverse de leurs poids atomiques, et cette loi est si bien établie que M. Regnault l'a même proposée exclusivement pour la détermination des équivalents. De quelque manière que l'on opère, il n'y a jamais que deux nombres qui puissent être pris pour le produit du poids atomique d'un corps simple par sa chaleur spécifique; ce sont par approximation les nombres 3,3 et 6,6; mais cette loi présente une singulière exception; le carbone sous toutes ses formes offre des anomalies. Les chaleurs spécifiques du diamant, du graphite et du charbon de bois sont toutes différentes, et en prenant 6 ou 12 pour poids atomique du carbone, on ne peut vérifier la loi; mais en prenant 33 pour poids atomique du carbone, la chaleur spécifique du graphite étant 0,20187, on trouve que $33 + 0{,}20187 = 6{,}63$, nombre qui concorde avec l'énoncé de la loi. On peut en conclure qu'en prenant le nombre 33 pour le poids atomique du graphite, non-seulement on exprime convenablement une analyse chimique, mais encore l'hypothèse se trouve d'accord avec un fait physique (1).

Recherches sur l'existence de l'iode dans les plantes, les animaux, l'air atmosphérique, par M. MÈNE (2).

Dans cette première partie de son travail, consacrée presque exclusivement à la recherche de l'iode dans l'air, l'auteur rend compte d'une série d'analyses commencées au Creuzot et poursuivies à Lyon.

Les résultats ont été négatifs relativement à la présence de l'iode.

(1) Pour se former une opinion sur les faits extraordinaires annoncés par M. Brodie, les chimistes voudront sans doute attendre et consulter le mémoire détaillé où ces faits seront décrits. Mais nous ne pouvons nous empêcher de faire remarquer dès à présent qu'ils viennent à l'appui d'une idée qui gagne tous les jours du terrain, à savoir que les molécules chimiques des corps simples sont constituées, comme celle des corps composés, d'une agglomération d'atomes.

A. W.

(2) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 250. Août 1859.

Action de différents réactifs sur l'iodure de potassium, par M. G. UBALDINI (1).

Dans ce travail, exécuté à Pise sous la direction de M. de Luca, l'auteur a constaté que l'azotate d'ammoniaque et l'acide borique du commerce réagissent à la température ordinaire et à l'air libre sur l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté. A la température de l'ébullition, la réaction a lieu encore pour ces corps en dissolution.

En faisant réagir à sec et à chaud sur l'iodure de potassium des sulfate, oxalate, carbonate ou chlorhydrate d'ammoniaque, du sel de phosphore, des sulfate, azotate, phosphate ou borate de soude, des chlorures de potassium, sodium ou calcium, sulfate de potasse ou de magnésie, azotate de chaux, silice, on met en liberté l'iode, qui apparaît sous forme de vapeurs violettes. La température de décomposition varie beaucoup avec la substance employée. Pour l'acide silicique elle atteint la température de fusion du verre; beaucoup de sels n'exigent qu'une faible chaleur. Le bioxyde de manganèse, par la simple action de la chaleur, élimine complétement l'iode de l'iodure de potassium.

Sur la décomposition des sulfures métalliques par le chlorure de phosphore, par M. WEBER (2).

Les sulfures métalliques sont en général très-facilement décomposés par le chlorure de phosphore; quelquefois même la température produite par la décomposition s'élève assez pour rendre la masse incandescente.

Les pyrites de fer, la blende, le sulfure de bismuth, le réalgar, le sulfure gris d'antimoine et la galène, sont aisément et complétement décomposés par cet agent. Cette dernière donne lieu, de la manière la plus brillante, au phénomène de l'incandescence.

Sous l'influence du chlorure de phosphore, la galène se transforme d'abord en un produit rouge dû sans doute à une combinaison de chlorure et de sulfure de plomb, et qui finit par se convertir en chlorure de plomb blanc; les pyrites de fer ne donnent dans cette réaction que des produits volatils. Les sulfures d'arsenic natif, celui de cobalt, l'argent rouge, se décomposent de la même manière.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 306. Août 1859.

(2) *Bericht der Academie der Wissenschaften zu Berlin*, p. 325, 1859.

Les arséniures métalliques, ceux, par exemple, de fer et de nickel, sont d'une décomposition plus difficile.

Dans toutes ces réactions, et surtout lorsqu'on agit sur la galène, les chlorures métalliques sont accompagnés d'un produit liquide formé de soufre, de chlore et de phosphore : c'est une huile jaune d'une odeur pénétrante, plus lourde que l'eau qui la décompose, et que l'auteur considère comme du chlorosulfure de phosphore. Ce produit n'a pu d'ailleurs être séparé de l'excès de chlorure de phosphore, et l'auteur n'en fait par suite connaître aucune analyse. On sait que Serullas a obtenu le chlorosulfure de phosphore PCl^3S^2 en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de phosphore. M. Weber a pu le préparer en combinant directement le chlorure et le sulfure de phosphore. La formation de ce corps vient confirmer l'exactitude du mode de décomposition indiqué des sulfures par le perchlorure de phosphore.

En traitant de la même façon le séléniure de plomb, on obtient du chlorure de plomb et un liquide rougeâtre que l'eau décompose en produisant un dépôt de sélénium et de l'hydrogène sélénié mélangé à d'autres substances.

Sur l'acide niobique, par M. Henri ROSE (1).

L'acide niobique s'obtient en décomposant par l'eau le chlorure jaune de niobium. Il ne se trouve pas tout formé dans les minéraux niobifères, comme les colombites (baïerine) de Bodenmais et d'Amérique, la samarskite, l'euxénite, la fergusonite et la tyrite.

Il présente les plus grandes analogies avec l'acide tantalique, circonstance qui conduit à admettre qu'il renferme deux atomes d'oxygène pour un de métal.

L'acide niobique est blanc après la calcination, mais pendant qu'il est encore chaud il offre une teinte jaunâtre. Il se comporte vis-à-vis des acides et des alcalis d'une manière très-analogue à celle de l'acide tantalique; mais il se distingue de ce dernier principalement par sa plus facile réductibilité et par son poids spécifique moindre. Il peut être transformé, quoique incomplétement, en un acide moins oxygéné, ce qui n'a pas lieu pour l'acide tantalique; la transformation complète ne peut s'opérer que par la production du chlorure correspondant à cet acide moins oxygéné.

L'acide niobique ne peut être séparé des bases énergiques que par fu-

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CVII, p. 109. 1859. N° 7.

sion avec le sulfate acide de potasse; il se dissout entièrement dans ce fondant sans changer de composition. Le sulfate acide d'ammoniaque le dissout aussi, mais en l'altérant. Lorsqu'on lave à l'eau bouillante la masse fondue, l'acide qui reste retient de l'acide sulfurique, qu'on ne peut chasser que par calcination dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque, ou par un traitement au carbonate de soude et à l'acide chlorhydrique étendus.

L'acide sulfurique précipite complétement l'acide niobique des solutions de niobates alcalins; lorsque les solutions sont très-étendues, la précipitation ne se fait qu'après quelque temps à la température ordinaire; elle est favorisée par la chaleur.

L'acide sulfurique ne produit pas de précipité dans les fluorures doubles alcalino-niobiques; pour que l'acide niobique se précipite, il faut d'abord chasser par l'ébullition l'acide fluorhydrique.

Lorsqu'on traite le chlorure de niobium immédiatement après sa préparation et subitement par l'eau, on obtient un acide niobique amorphe; si, au lieu de faire l'opération rapidement, on abandonne pendant longtemps le chlorure à l'humidité, en se contentant d'achever la réaction par l'addition d'un peu d'eau, l'acide qui prend naissance est cristallin et conserve sa structure cristalline après la calcination.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution d'un niobate alcalin, il se produit à la température ordinaire un épais précipité d'acide niobique, mais la liqueur renferme encore de l'acide, surtout si la solution a été faite à chaud et si on a laissé le liquide se refroidir complétement.

Le niobate de soude se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique lorsqu'on le broie avec beaucoup d'acide dans un mortier d'agate et qu'on chauffe la bouillie ainsi obtenue en y ajoutant un peu d'eau. Si l'acide chlorhydrique est en grand excès, l'acide sulfurique étendu ne produit pas de précipité dans une pareille solution. L'acide azotique précipite les solutions des niobates alcalins à la température ordinaire, et y produit un léger trouble quand elles sont étendues. La liqueur filtrée renferme de l'acide niobique. Les acides phosphorique, arsénique et arsénieux, de même que les acides oxalique, tartrique et citrique ne précipitent pas la solution de niobate de soude; l'acide acétique y produit immédiatement un abondant précipité.

L'acide cyanhydrique étendu rend les solutions des niobates alcalins opalines. Le cyanure jaune n'y produit aucun changement; cepen-

dant lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique, la liqueur se colore en rouge foncé, et il se dépose après quelque temps un volumineux précipité rouge brun.

Le cyanure rouge avec addition d'un peu d'acide chlorhydrique donne lieu à une opalescence jaune, et plus tard à un précipité de même couleur.

Le cyanure de potassium ne produit aucun changement dans la liqueur.

Les acides gallique et tannique et la teinture de noix de galle ne donnent pas de précipité. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, un précipité orange apparaît. La présence de l'acide oxalique, du bioxalate de potasse, des acides tartrique, racémique et citrique empêche cette réaction.

Lorsqu'on sursature la solution d'un tantalate alcalin par l'acide chlorhydrique et que l'on introduit du zinc dans la liqueur, il se produit quelquefois une légère coloration bleue. Cette réaction s'accomplit beaucoup plus facilement avec les niobates; l'acide précipité devient d'abord gris bleuâtre, puis bleu, puis brun. Après quelque temps la coloration disparaît de nouveau, même en présence du zinc métallique.

La fusion d'un niobate alcalin avec du cyanure de potassium ne communique au sel qu'une légère teinte grise.

Au chalumeau l'acide niobique devient grisâtre, mais pour reprendre à froid sa couleur blanche. Il se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore, au feu d'oxydation, et donne un verre incolore. Au feu de réduction le verre devient brun, mais reste transparent. Avec l'acide niobique on ne peut jamais avoir de perle bleue, ce qui distingue cet acide de l'acide hyponiobique. L'addition d'une petite quantité de sulfate de fer communique une couleur rouge de sang à la perle brune dans la flamme intérieure.

Avec le borax et avec la soude l'acide niobique se comporte comme l'acide tantalique.

On retrouve pour l'acide niobique les mêmes différences de densité que pour l'acide tantalique; elles proviennent de la manière dont l'acide a été préparé et de la température qu'il a subie. L'acide préparé par le chlorure et exposé longtemps à la température d'un four à porcelaine, devient cristallin et prend une densité qui se rapproche de 5,79. Mais M. Rose a observé des densités variant depuis 6,725 jusqu'à 5,514.

L'acide niobique sec est mauvais conducteur de l'électricité.

Sur le dimorphisme du zinc, par M. G. ROSE (1).

Le musée royal de minéralogie de Berlin possède deux fragments de laiton cristallisé provenant de la collection de Klaproth. Les cristaux y sont à la vérité indéterminables, à cause de leur petitesse, mais ils sont groupés de manière à présenter les formes qu'on appelle *tricotées*. Ces formes ne se rencontent que dans les substances qui cristallisent dans le type régulier, et ne sont autre chose que des groupements de cristaux parallèles, suivant les trois axes rectangulaires. Le zinc peut donc cristalliser dans le type régulier, et est par suite dimorphe. Des observations ultérieures devront apprendre si le cuivre, qui est dans ce cas allié au zinc, est nécessaire pour qu'il cristallise dans ce type, ou s'il peut aussi le prendre à lui seul (2).

L'auteur a d'ailleurs montré (3) que les polyèdres obtenus par distillation du zinc sont des groupements de cristaux, et non pas des dodécaèdres pentagonaux ou d'autres formes du type cubique.

Préparation du cobalt métallique, par M. SHARSWOOD (4).

Le procédé suivi par M. Sharswood consiste à prendre le chlorure de purpuréocobalt, préparé en laissant le chlorure de cobalt préparé s'oxyder au contact de l'air en présence de l'ammoniaque; à calciner dans un creuset de porcelaine le produit obtenu, à réduire le chlorure sec et pur par l'hydrogène au rouge, et enfin à fondre le cobalt spongieux dans un creuset de chaux semblable à ceux de M. H. Sainte-Claire Deville, et chauffé au moyen de l'essence de térébenthine brûlée par un courant d'air comprimé.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 448. 1859. N° 7.

(2) Cette démonstration ne nous paraît pas tout à fait concluante. Les formes tricotées du bismuth natif et du rutile n'appartiennent pas au type régulier. D'ailleurs les agrégations de cristaux *de laiton* examinées par M. G. Rose fussent-elles dérivées du type cubique, il n'en résulterait pas nécessairement que *le zinc pur* cristallise lui-même dans ce type. C. F.

(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. LXXXV, p. 292. 1852.

(4) *Chemical Gazette*, p. 225. 15 juin 1859. N° 400.

Sur la présence du vanadium dans l'argile de Gentilly, par M. P. BEAUVALLET (1).

Les recherches de l'auteur sur la terre cuite provenant de l'argile de Gentilly, près Paris signalent la présence de l'acide vanadique dans cette terre (2).

Sur un nouveau minerai de vanadium, par M. M. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (3).

L'examen chimique d'un minerai de fer des Beaux, déjà signalé par sa forte teneur en alumine, a fait découvrir à l'auteur la présence du vanadium.

Ce minerai contient moyennement, d'après M. Deville :

Carbonate de chaux cristallisé	12,7
Sesquioxyde de fer	34,9
Alumine, etc.	30,3
Eau	22,1
	100,0

Lorsqu'on traite ce minerai par la soude caustique, puis par l'eau, on voit se déposer dans les liqueurs alcalines des cristaux octaédriques réguliers qui, d'après l'auteur, ne sont autres que du vanadate de soude à 12 équivalents d'eau. On facilite la formation de ces cristaux en recouvrant l'eau mère d'une couche d'alcool rectifié.

Pour extraire le vanadium du minerai des Beaux, M. Deville traite d'abord ce minerai par l'acide chlorhydrique faible, qui dissout le calcaire. Le résidu est calciné au rouge sombre avec de la soude caustique; on reprend par l'eau; la masse lessivée est filtrée; la liqueur qui a filtré est soumise à un courant d'acide sulfhydrique en excès; l'alumine se précipite d'abord, puis la liqueur prend une couleur d'un rouge foncé par suite de la formation d'un sulfovanadate de soude.

La liqueur filtrée saturée par l'acide sulfurique ou par l'acide acétique laisse déposer à l'ébullition du sulfure brun de vanadium; celui-ci, grillé au rouge, fournit l'acide vanadique.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 301. Août 1859.

(2) M. Élie de Beaumont a fait remarquer que l'argile de Gentilly, de même que le gisement de minerai des Beaux qui a fourni à M. Deville du vanadium, appartient à une formation tertiaire. M. Terreil, en examinant d'autres argiles des environs de Paris, n'y a pas trouvé de vanadium, mais bien de l'acide titanique et de l'acide tantalique.

(3) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 210. Août 1859.

Sur quelques sels doubles formés par l'azotate d'argent avec l'iodure, le bromure et le chlorure d'argent, par M. Hugo RISSE (1).

M. Weltzien a fait connaître (2) une combinaison d'azotate et d'iodure d'argent à laquelle il a attribué la formule $AgI + 2AgAzO^6$. Depuis lors, M. Schnauss (3) a obtenu un autre sel double, ne renfermant qu'un équivalent d'azotate d'argent pour un d'iodure. M. Kremer (4) a confirmé les assertions de M. Schnauss, et cherché en vain à reproduire la combinaison de M. Weltzien. M. Riche (5), de son côté, sans avoir connaissance des travaux précédents, est arrivé aux mêmes résultats que M. Weltzien, et a obtenu en outre des cristaux d'une combinaison très-instable de bromure et d'azotate d'argent.

M. Risse s'est assuré que la formule $AgI + 2AgAzO^6$ exprime bien la composition des cristaux qu'on obtient en faisant bouillir de l'iodure d'argent avec une solution concentrée d'azotate, ou en reprenant par une petite quantité d'eau bouillante la masse cristalline qui se produit lorsqu'on fond ensemble de l'azotate d'argent avec un demi-équivalent d'iodure. Ces cristaux sont incolores, soyeux; ils sont décomposés par beaucoup d'eau et d'alcool, mais difficilement d'une manière complète. Ils fondent à 105°.

Lorsqu'on traite par l'eau bouillante la masse cristalline dont nous venons de parler, il se sépare au fond du vase une matière huileuse, qui n'est autre chose qu'une dissolution d'iodure d'argent en excès dans la combinaison précédente.

L'auteur n'est pas parvenu à reproduire la combinaison $AgI + AgAzO^6$, qui n'était probablement qu'un mélange.

En traitant du bromure d'argent récemment précipité par une solution très-concentrée d'azotate d'argent, on obtient par refroidissement des cristaux soyeux, qu'il faut séparer de l'eau mère pour qu'ils ne soient pas mélangés de cristaux d'azotate d'argent. Leur formule est $AgBr + AgAzO^6$.

Le chlorure d'argent se dissout aussi dans l'azotate d'argent saturé à l'ébullition, quoique avec plus de difficulté encore que le bromure. Quand on décante la liqueur il se dépose quelquefois, par refroidisse-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 39. [Nouv. sér., T. XXXV.] Juillet 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCV, p. 227.

(3) *Archiv der Pharmacie*, T. LXXXII, p. 260.

(4) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXI, p. 54.

(5) *Journal de Pharmacie* [3], t. XXXIII, p. 343.

ment, des cristaux soyeux; il n'a pas été possible de les séparer, le moindre ébranlement suffisant pour faire prendre la liqueur en une bouillie cristalline, qui, exprimée entre des doubles de papier, a présenté une composition répondant à la formule $18AgAzO^6 + AgCl$. Il n'est pas probable que ce soit une combinaison définie, quoique les cristaux présentent au microscope une apparence d'homogénéité. Ils sont décomposables par beaucoup d'eau.

Du platine et des métaux qui l'accompagnent, par **MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY** (1).

MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray ont publié le grand et beau travail qu'ils ont entrepris sur le platine et sur les métaux qui l'accompagnent. Nous en avons déjà indiqué quelques résultats (*Voir* p. 325), que nous nous empressons de compléter dans les pages suivantes.

De quelques propriétés des métaux du platine. — La famille des métaux du platine offre un caractère particulier qui l'isole complétement des familles plus ou moins naturelles qu'on a formées avec les autres métaux. Il serait bon, selon les auteurs, qu'on laissât toutes les espèces qui la composent dans un seul groupe qui n'admettrait qu'eux et qui les contiendrait tous. Il est vrai que ces métaux ne sont pas analogues en tous points; mais ils ont une physionomie commune qui empêchera toujours de les séparer dans leur étude, quand même, au point de vue d'une classification très-rationnelle, on les aurait disséminés dans les diverses familles des corps simples.

Ces métaux ne se trouvent jamais séparés, excepté, et très-rarement, le palladium.

Ils se rapprochent tous par la facilité avec laquelle ils cèdent aux réducteurs les éléments auxquels ils sont combinés. Leurs affinités principales sont avec les corps halogènes; ils forment avec les chlorures alcalins des chlorures doubles. Ils possèdent la curieuse propriété de déterminer par leur simple contact un grand nombre de réactions chimiques : cette dernière propriété ne peut pas être exclusivement attribuée à la porosité de ces métaux; car le platine fondu est aussi actif que le platine obtenu par l'agrégation de sa mousse.

L'osmium est un véritable métalloïde, le métalloïde de la série du platine; le ruthénium se rapproche de l'étain par les propriétés chimiques et la forme de son oxyde; le palladium est analogue à l'argent par sa volatilité, son oxydabilité, son action sur l'acide iodhydri-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LV, p. 385. Août 1859.

que, etc.; le rhodium se place entre l'argent et l'or; le platine représente dans toutes ses propriétés le corps véritablement analogue à l'or; enfin l'iridium présente peu d'analogie avec les métaux ordinaires, et leur est supérieur à tous par sa résistance à la plupart de nos réactifs les plus énergiques.

Osmium. — L'osmium a été obtenu par Berzelius à l'état spongieux et à l'état métallique; dans le premier cas sa densité est égale à 7; dans le deuxième il prend une densité de 10 environ.

Osmium pulvérulent. — L'osmium paraît avec des caractères tout à fait différents si on le prépare de la manière suivante : On prend de l'osmiure d'iridium en poudre fine; si on n'en a pas, on pulvérise chimiquement l'osmiure en lames, en le calcinant avec 4 ou 5 fois son poids de zinc. Quand toute trace de zinc a disparu de la flamme on laisse refroidir le creuset, qui contient alors une masse poreuse et friable pesant exactement autant que l'osmiure qu'on y a introduit.

On en mélange 1 partie avec 5 fois 1/2 son poids de bioxyde de barium. Ce mélange est chauffé pendant une heure ou deux, à la température de fusion de l'argent, dans un creuset de terre bien clos.

Après l'expérience on trouve une matière noire, homogène, qu'on divise grossièrement et qu'on introduit dans une cornue de verre bouchée à l'émeri. On y verse d'abord un peu d'eau, puis 8 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide nitrique; on agite, on distille, en ayant soin de refroidir le récipient, pour éviter la perte des vapeurs osmiques. Quand la vapeur ne possède plus l'odeur de l'acide osmique, on arrête et on distille de nouveau le liquide contenu dans le récipient, en condensant le produit dans de l'ammoniaque diluée.

L'osmiate d'ammoniaque est sursaturé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur contenant le sulfure d'osmium est portée longtemps à l'ébullition, puis filtrée.

Le sulfure d'osmium, séché à une basse température, est introduit dans un creuset en charbon de cornues, enfermé lui-même dans un creuset en terre réfractaire, et ce creuset est chauffé pendant 4 ou 5 heures à la température de fusion du nickel. Le sulfure est réductible par la chaleur, et laisse un métal brillant d'une couleur bleue plus claire que celle du zinc. Si on le chauffe alors à la température de fusion du rhodium, on a un métal dont la densité est égale à 21,3 ou 21,4. Cet osmium est sans odeur; il ne devient combustible qu'à une température supérieure à celle de la fusion du zinc.

Osmium cristallisé. — Quand on chauffe l'osmium au rouge vif avec 7 ou 8 fois son poids d'étain dans un creuset de charbon, et qu'on

laisse refroidir lentement la masse fondue, l'osmium s'en sépare en cristallisant. Il suffit de dissoudre l'étain dans l'acide chlorhydrique pour obtenir l'osmium cristallin à l'état de pureté. Les cristaux sont trop petits pour être mesurés; ce sont probablement des dodécaèdres rhomboïdaux avec les faces du cube.

Osmium compacte.— Si l'on dissout de l'osmium dans du zinc et qu'on dissolve le zinc dans l'acide chlorhydrique, on obtient de l'osmium très-combustible en poudre amorphe; mais lorsqu'on volatilise le zinc et qu'on soumet le résidu à la chaleur développée dans un fourneau à gaz tonnant on trouve de l'osmium complétement métallique, avec l'éclat et le ton bleuâtre caractéristiques de ce métal; il n'est pas fondu, mais rempli de cavités irrégulières.

Cet osmium raye facilement le verre. On a essayé en vain de le fondre à une température que l'on peut estimer correspondre à la fusion du rhodium.

L'appareil qui a servi pour cette opération comme pour les suivantes se compose d'un chalumeau, d'un foyer en chaux vive bien cuite, légèrement hydraulique, et assez compacte pour résister au travail du tour et d'un creuset en charbon de cornues muni de son couvercle, enfermé dans un autre creuset en chaux (1). Le combustible employé est le gaz de l'éclairage; cependant on peut employer l'hydrogène, qui donne une chaleur plus forte, au moins quand il est pur. La combustion est alimentée par un courant d'oxygène.

L'osmium après ce traitement offre un éclat métallique prononcé, avec une teinte légèrement bleue. Sa densité est de 21,4. Il ne présente aucune trace de fusion; et comme pendant l'opération on ne sent aucune odeur d'osmium, on peut dire qu'à la température de fusion du rhodium, et en vases clos, l'osmium est infusible et fixe.

Il n'en est pas de même à la température à laquelle le ruthénium est en pleine fusion; dès qu'on atteint cette température, des quantités considérables d'osmium disparaissent pour venir se déposer à l'état de *suie* sur un corps interposé près de la flamme; mais on ne peut saisir dans les morceaux d'osmium, qui disparaissent rapidement, la moindre trace de fusion.

Ce n'est pas l'affinité du charbon pour le soufre qui détermine la réduction du sulfure d'osmium; car la dissociation de ce corps s'opère dans un creuset en terre.

Acide osmique. — Si l'osmiure ne se grille pas avec facilité, on le

(1) Consulter le mémoire original pour la disposition des appareils; ils y sont décrits en détail et figurés dans des planches. A. R.

mêle à 8 ou 10 fois son poids de zinc, on fait digérer le tout au rouge pendant quelques heures, et on traite l'alliage par l'acide chlorhydrique, qui laisse une poudre tellement combustible qu'elle dégage de l'acide osmique à la température ordinaire, et qu'elle prend feu vers 400°.

L'acide osmique bouillant vers 100°, il était facile d'en prendre la densité de vapeur.

1re détermination à la température de 246° = 8,89

2e détermination à la température de 286° = 8,88

La densité calculée est 9.

Ruthénium. — C'est, après l'osmium, le métal le plus réfractaire que nous connaissions. Il faut le dard le plus vif pour n'en fondre que de petites quantités. Pendant cette opération, il se forme de l'oxyde RuO^2 qui se volatilise en répandant l'odeur de l'acide osmique et en donnant un enduit brun. Le ruthénium roche comme le platine et le rhodium; il est cassant et dur comme l'iridium. Il ne se sépare nettement de ce dernier métal que par sa densité, qui est sensiblement moitié de la sienne.

Le ruthénium fondu pèse de 11 à 11,4; il a été dissous un grand nombre de fois dans le nitre et la potasse, dans lesquels l'iridium devient insoluble quand le ruthénium domine beaucoup. Il se distingue du rhodium par l'insolubilité de son sel rouge, $Ru^2Cl^3,2KCl$, et par son insolubilité dans le mélange fondu de nitre et de salpêtre.

Pour préparer ce métal, on mêle l'osmiure en poudre avec 3 parties de bioxyde de barium et 1 partie de nitrate de baryte, et on chauffe au rouge pendant une heure.

La matière noire friable qu'on trouve dans le creuset et qui renferme de l'osmio-iridate de baryte, est introduite par petites portions dans un flacon à l'émeri refroidi dans l'eau, et dans lequel on a placé préalablement 20 parties d'eau et 10 parties d'acide chlorhydrique ordinaire. Quand la réaction est terminée on ajoute 1 partie d'acide nitrique, puis 2 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire. On décante, on lave le sulfate de baryte, et on distille toutes les eaux de manière à recueillir le quart de leur volume d'un liquide très-riche en acide osmique, qu'on précipite par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur rouge restée dans la cornue est réduite à un petit volume; on y met 2 à 3 parties de sel ammoniac en morceaux et quelques centimètres cubes d'acide nitrique, et on évapore à sec à la température de 100°. Le précipité noir violacé qui en résulte est traité par une petite quantité d'eau à moitié saturée de sel ammo-

niac, et le sel insoluble (chloriridiate d'ammoniaque contenant du ruthénium) est calciné peu à peu dans un creuset en porcelaine, jusqu'à ce que la masse soit devenue bien rouge.

L'iridium mêlé de ruthénium est fondu dans un creuset d'argent avec 2 fois son poids de nitre et 1 fois son poids de potasse hydratée; on reprend par l'eau froide, qui dissout le ruthéniate de potasse; on décompose cette solution, qui est jaune, par de l'acide carbonique ou par de l'acide nitrique, jusqu'à ce que la couleur disparaisse, et on calcine fortement l'oxyde de ruthénium dans un creuset de charbon; le ruthénium réduit est ensuite fondu dans l'appareil ordinaire.

Si la matière était riche en ruthénium, on pourrait la griller de suite, comme l'a indiqué M. Fremy, afin d'en retirer l'oxyde de ruthénium cristallisé; mais ce cas se présente rarement.

Oxyde de ruthénium RuO^2. — Densité, 7,2.

L'iridium ayant une densité double de celle du ruthénium, la composition de cet oxyde pourrait aussi bien représenter celle d'un oxyde IrO^4. On doit remarquer en effet que ces deux métaux ont les plus grandes analogies; ainsi les réactions colorées du ruthénium appartiennent à l'iridium, et l'oxyde d'iridium se dissout dans le mélange de nitre et de potasse.

Pour démontrer que l'oxyde dont il s'agit n'est pas un degré d'oxydation particulier de l'iridium, les auteurs ont préparé et analysé le chlorure double de potassium et de ruthénium de M. Claus 2CKl, 2RuCl, le protoxyde de ruthénium obtenu par le grillage du métal, et pris la densité de celui-ci, qui est 11,3, celle de l'iridium étant de 21,15.

Le zinc forme avec le ruthénium un alliage qui prend feu à l'air; il cristallise en prismes hexagonaux probablement réguliers.

L'étain forme avec lui un alliage $RuSn^2$ cristallisé en cubes, aussi beau par ses formes et son éclat que le bismuth cristallisé.

Palladium. — Il fond aisément au chalumeau en répandant des vapeurs vertes qui se condensent en une poussière de couleur bistre et formée d'un mélange de métal et d'oxyde.

Chauffé au contact de l'air, il roche comme l'argent, seulement le lingot est lisse à l'extérieur et caverneux à l'intérieur. Il est plus oxydable que l'argent, car il se ternit à l'air.

Sa densité est de 11,4 à 22°,5.

Il ne s'unit pas au zinc, mais il forme, par sa fusion avec l'étain, un alliage cristallisé en lames, dont la formule Pd^3Sn^2 et la forme cristallisée correspondent aux composés formés par l'étain avec l'argent et le cuivre.

Rhodium. — On l'extrait des résidus qu'on obtient quand on précipite, par le fer, les eaux mères d'où on a précipité le platine. On fond ces résidus avec leur poids de plomb et 2 fois leur poids de litharge. On obtient un culot de plomb qu'on traite par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau.

La poudre qui reste insoluble est mêlée avec 5 fois son poids de bioxyde de barium pesé exactement, et elle est portée au rouge pendant 1 ou 2 heures.

On reprend par l'eau d'abord, puis par l'eau régale pour chasser l'acide osmique, et on précipite exactement par l'acide sulfurique. On fait bouillir, on filtre et on fait évaporer en ajoutant à la liqueur d'abord un peu d'acide nitrique, puis de sel ammoniac. On évapore à sec à 100°, et on lave avec une solution concentrée de sel ammoniac, qui enlève tout le rhodium. Quand les eaux de lavage ne sont plus colorées en rose, on évapore la liqueur avec un grand excès d'acide nitrique; on achève l'évaporation dans un creuset de porcelaine, on mouille la matière avec du sulfhydrate d'ammoniaque, et on la mélange avec 3 ou 4 fois son poids de soufre. On chauffe au rouge vif, et il reste dans le creuset du rhodium métallique qui est presque pur quand on l'a fait bouillir avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique concentrés.

Pour l'avoir à l'état de pureté, on le fond avec 4 fois son poids de zinc; on enlève le zinc par l'acide chlorhydrique d'abord, puis par l'eau régale, et on traite la solution par l'ammoniaque, qui donne le chloramidure de rhodium; celui-ci, calciné avec du soufre, donne le rhodium pur.

Ce métal fond moins facilement que le platine, si bien que le même feu, qui permet de liquéfier 300 grammes de platine, ne fond que 40 à 50 grammes de rhodium. Il ne se volatilise pas, mais il s'oxyde superficiellement comme le palladium et roche comme lui.

Il possède à peu près le même ton que l'aluminium; il est ductile et malléable; sa densité est de 12,1.

Ses alliages se font avec une vive chaleur et constituent de véritables combinaisons. L'alliage de zinc $RhZn^2$ résiste à l'action de l'acide chlorhydrique; mais, au contact de l'air et de l'acide, il se colore légèrement en rose par oxydation des deux métaux.

L'alliage d'étain RhSn est cristallisé, noir, brillant, fusible à une haute température.

Platine. — Après le palladium, c'est le métal le plus fusible du groupe; une fois qu'il a été fondu, si on élève beaucoup la tempéra-

ture, il se volatilise sensiblement. Si l'on découvre brusquement un bain métallique contenant 500 à 600 grammes de platine, celui-ci roche comme l'argent.

On débarrasse parfaitement le platine du commerce de l'osmium et du silicium qu'il contient toujours en le fondant et l'affinant dans la chaux, au feu d'oxydation du chalumeau; quand l'affinage est terminé, ce qu'on voit à ce qu'il ne se fait plus de matière vitreuse à la surface du platine, on laisse le métal se solidifier dans la chaux ou bien on le coule dans une lingotière, soit en fonte frottée avec de la plombagine, soit en chaux ou en charbon de cornues.

C'est un métal aussi doux que le cuivre; il est plus blanc que le platine du commerce; il n'est pas poreux; il produit les phénomènes de la lampe sans flamme; sa densité est égale à 21,15.

L'étain et le platine forment un alliage cristallisé en cubes ou en rhomboèdres, dont les angles sont très-voisins de 90°; il s'obtient en fondant du platine avec 6 fois son poids d'étain et dissolvant l'étain par l'acide chlorhydrique; sa formule est Pt^2Sn^3.

Iridium. — On prend le chloro-iridiate d'ammoniaque contenant du ruthénium qu'on obtient dans la préparation de ce dernier métal: on le sèche, on le calcine et on obtient une mousse qu'on débarrasse par un courant d'hydrogène des dernières traces de chlore et d'oxygène. L'eau régale en extrait du platine et un peu d'osmium; on sépare le ruthénium par la fusion dans un mélange de nitre et de potasse, suivi d'un lavage prolongé; on enlève le reste de l'osmium en plaçant le métal dans l'atmosphère oxydante du chalumeau, et on le fond en employant de l'hydrogène comme combustible, car le gaz de Paris n'est pas assez pur pour qu'on puisse s'en servir à cet usage.

L'iridium est d'un blanc pur, ressemblant un peu à l'acier poli, dont il possède l'éclat; il se casse sous le marteau à la température ordinaire, mais il est plus malléable au rouge blanc.

La densité de ce métal fondu est de 21,15, comme celle du platine.

Les alliages qu'il forme avec l'étain sont cristallisés et définis. L'un correspond à la formule Sn^2Ir.

L'alliage de zinc est amorphe.

L'iridium et le platine s'unissent très-facilement quand l'iridium est en petite quantité; des traces de ce dernier métal suffisent pour donner au platine cette roideur qui est avantageuse dans la plupart de ses emplois, et il y a bien peu de platine dans le commerce qui en soit exempt. On admet que de très-petites proportions d'iridium rendent le métal cassant; cela est vrai pour le platine corroyé, mais non pour le

platine fondu ; ces alliages sont malléables tout en conservant la rigidité qui est presque toujours une qualité des mélanges, et on en obtient d'assez maniables qui contiennent 15, 18 et même 20 pour 100 d'iridium avec un peu de rhodium.

L'alliage, formé de :	Platine	75,2
	Iridium	23,3
	Rhodium	1,7
		100,2

est très-dur, rigide et très-malléable ; il a fallu un mois de séjour dans l'eau régale pour dissoudre la moitié d'une lame très-mince pesant 1 gramme, et cependant l'eau régale était renouvelée tous les deux jours.

En résumé, les métaux du platine peuvent se diviser en deux catégories distinctes :

Équivalent 53	Densité.	Équivalent 98,5	Densité.
Ruthénium	11,3	Osmium	21,4
Rhodium	12,1	Iridium	21,15
Palladium	11,8	Platine	21,15

L'ordre de fusibilité est le suivant :

Palladium
Platine
Rhodium
Iridium
Ruthénium
Osmium

Analyse et essai des minerais de platine.

Les limites restreintes de cette publication nous forcent à passer sous silence les procédés remplis d'intérêt employés par les auteurs ; nous le regrettons d'autant plus, que leurs méthodes sont en grande partie nouvelles et fondées sur le principe de l'emploi exclusif des réactifs volatils proposé par M. Deville. Nous allons seulement inscrire les résultats de ce long et pénible travail.

Composition des minerais de platine.

Matières.	Minerais de Colombie.			Minerais de Californie.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Platine	86,20	80,00	76,82	85,50	79,85	76,50
Iridium	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85
Rhodium	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95
Palladium	0,50	1,00	1,14	0,60	1,95	1,30
Or	1,00	1,50	1,22	0,80	0,55	1,20
Cuivre	0,60	0,65	0,88	1,40	0,75	1,25
Fer	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10
Osmiure d'irid.	0,95	1,40	7,98	1,10	4,95	7,55
Sable	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50
Plomb ?	»	»	»	»	»	0,55
Osmium et perte	»	»	»	»	0,05	1,25
	100,25	100,15	100,28	101,15	100,00	100,00

Matières.	Orégon.	Espagne.	Australie.		Russie.	
	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Platine	51,45	45,70	59,80	61,40	77,50	76,40
Iridium	0,40	0,95	2,20	1,10	1,45	4,30
Rhodium	0,65	2,65	1,50	1,85	2,80	0,30
Palladium	0,15	0,85	1,50	1,80	0,85	1,40
Or	0,85	3,15	2,40	1,20	(1)	0,40
Cuivre	2,15	1,05	1,10	1,10	2,15	4,10
Fer	4,30	6,80	4,30	4,55	9,60	11,70
Osmiure d'irid.	37,30	2,85	25,00	26,00	2,35	0,50
Sable	3,00	35,95	1,20	1,20	1,00	1,40
Plomb	»	»	»	»	»	»
Osmium et perte	»	0,05	1,00	»	2,30	»
	100,25	100,00	100,00	100,20	100,00	100,50

Coupellation du platine. — Le procédé employé pour doser le platine, dans l'essai des minerais de ce métal, est fondé sur la propriété que possède le platine de pouvoir se coupeller comme l'argent.

L'alliage de platine et de plomb se fait avec une facilité extrême, pourvu que le platine soit bien dépouillé de fer. Un alliage très-dur et très-cassant, qui ne fond qu'à la température de fusion de l'argent, contient :

Platine	78,3
Plomb	21,7
	100,0

Il se coupelle facilement dans un moufle chauffé à la température des essais d'or, et quand on pousse le feu jusqu'au rouge vif de l'ébullition du zinc, il se transforme en une masse spongieuse exsudant en-

(1) Or (s'il y en a), compté avec la perte.

core un peu de litharge, mais ne contenant plus que 6 à 7 % de plomb, à la condition qu'on grillera pendant très-longtemps.

La coupellation peut se faire par deux méthodes :

1° Par l'intermédiaire de l'argent.

On ajoute à l'alliage 5 à 6 fois environ autant d'argent qu'on suppose de platine dans l'alliage. On remet, au besoin, du plomb; on coupelle et on pèse le bouton.

L'excès de poids du bouton sur l'argent ajouté donne le poids du platine ; il y a toujours une légère volatilisation de l'argent ; mais cette perte est insignifiante dans les essais de minerais ; si on le veut, on peut facilement dissoudre dans l'acide sulfurique le bouton d'argent, ce qui donne le platine comme résidu.

Les auteurs se servent de préférence, pour ces essais, d'un fourneau de coupellation dont les moufles, chauffés par la flamme d'un four à réverbère, peuvent être amenés à une température très-élevée sans que les parois du moufle soient détruites par les cendres du coke.

2° Coupellation simple.

Le plomb platinifère est introduit dans des coupelles ordinaires de grande dimension, parce que presque toujours on opère sur de grandes quantités de plomb et de platine. Dans le moufle bien chauffé d'un fourneau de coupelle ordinaire on arrive facilement à amener l'alliage à l'état solide, et le platine, encore plombifère, se présente sous la forme d'une masse étalée en chou-fleur.

Pendant qu'elle est rouge, on la soumet à l'action du chalumeau à un feu d'oxydation très-vif; par ce moyen on la fond partiellement, et surtout on l'oxyde avec une grande rapidité. Quand la plus grande partie du plomb est enlevée, on détache l'alliage de la coupelle, et on termine l'oxydation et la fusion dans une coupelle en chaux. On sépare le culot, on le lave à l'acide chlorhydrique. Il faut avoir soin d'enlever à la surface de la coupelle la chaux sous une épaisseur d'un millimètre, de dissoudre celle-ci dans l'acide chlorhydrique, de laver, de mouiller avec une petite quantité de potasse ou d'acide fluorhydrique, pour dissoudre la silice et chercher, au moyen de la loupe, s'il y a de petits globules. En opérant sur un bouton de 5 à 6 grammes de platine, on est sûr que la perte ne va jamais à 1 centigramme, si l'on opère convenablement.

Essai des résidus de platine. — Ces résidus diffèrent essentiellement, suivant qu'ils proviennent du traitement des minerais de l'Oural ou des minerais de Colombie.

Ils sont noirs, à cause de l'iridium ou de son oxyde, quand ils pro-

viennent des minerais de l'Oural; ils sont d'une couleur plus claire quand ils sont le résidu du traitement des minerais américains. Les auteurs les désignent sous le nom de *résidus insolubles*.

Il existe une autre sorte de résidus composée des métaux, cuivre, fer oxydé, platine, métaux du platine, qui sont précipités par le fer des liqueurs, dont on a séparé le platine et le palladium dans le traitement du minerai. Ce sont les *résidus précipités*. Voici la composition de ces résidus :

1° Résidus insolubles.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Osmiures d'irid.	12,35	34,00	29,15	92,50	96,10	94,20	26,60	83,60	60,10
Palladium	0,18	0,00	0,003	0,02	0,02	0,02	0,70	0,00	0,37
Platine, traces d'iridium	0,53	0,00	0,90	0,78	0,18	0,86	7,00	0,00	2,14
Rhodium	0,15	0,00	0,13	0,10	0,20	0,88	0,20	0,00	1,36
Sable	86,79	66,00	69,82	6,60	3,50	4,04	65,50	16,40	36,03
	100,00	100,00	100,003	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

2° Résidus précipités.

1er *échantillon de la monnaie de Russie.*

Palladium	0,8
Platine	0,8
Rhodium	2,4
Rhodium, osmiure d'iridium	21,8
Métaux communs	74,2
	100,0

2e *échantillon* (*de Colombie*).

Osmiure d'iridium	2,2
Palladium	1,2
Platine	0,5
Iridium	23,3
Rhodium	6,4
Métaux communs	66,4
	100,0

Osmiures d'iridium. — On a rejeté les méthodes d'analyse données par MM. Wöhler, Claus et Osann, parce qu'elles impliquent l'emploi de matières d'attaque dont la pureté est difficile à constater, et dont il n'est pas possible d'effectuer la séparation parfaite une fois qu'elles ont été introduites dans l'analyse.

Ces inconvénients ont été évités en attaquant l'osmiure d'iridium, chimiquement pulvérisé, par le bioxyde de barium pur ou par un mélange de bioxyde de barium et de nitrate de baryte, matières qui

agissent avec le plus d'énergie même sur le platine, et à plus forte raison sur les métaux plus oxydables dont il est accompagné.

L'osmiure d'iridium n'est pas un composé homogène et dont la composition permette d'en faire une espèce minéralogique distincte et unique.

On trouve, en faisant l'analyse mécanique des osmiures des diverses localités, des matières très-diverses qu'on peut classer ainsi :

1° Des paillettes minces et brillantes;

2° Des grains ronds et compactes;

3° Des pépites caverneuses, quelquefois remplies de fer oxydulé ou de fer chromé;

4° Des lamelles excessivement fines, qui, mises en suspension dans l'eau, ont l'apparence de lames de plombagine.

Bien souvent ils sont accompagnés de sable dont les lavages ne les dépouillent pas entièrement.

	Australie.	Bornéo.	Californie.
Osmiure d'iridium	82,0	63,1	96,4
Sable	9,0	36,9	3,6
	91,0	100,0	100,0

Voici la composition de quelques-uns de ces osmiures débarrassés de sable :

	Colombie.		Californie.	Australie.	Bornéo.
	I.	II.	III.	IV.	V.
Iridium	70,40	57,80	53,50	58,13	58,27
Rhodium	12,30	0,63	2,60	3,04	2,64
Platine	0,10	»	»	»	0,15
Ruthénium	0,00	6,37	0,50	5,22	»
Osmium	17,20	35,10	43,40	33,46	38,94
Cuivre	»	0,06	»	0,15	»
Fer	»	0,10	»	»	»
	100,00	100,06	100,00	100,00	100,00

Dans la dernière partie de leur important travail, les auteurs traitent de la métallurgie du platine, de sa révivification et de sa préparation à l'état de pureté par des procédés industriels. Nous ne pouvons entrer ici dans les détails relatifs à ce sujet, qui n'est pas de notre ressort.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Production artificielle de l'anhydrite, par **M. R. Th. SIMMLER** (1).

M. Simmler a observé la production d'anhydrite, cristallisée en petites lames et en feuillets cristallins clivables, dans la masse obtenue par la fusion de la lépidolithe avec du gypse, suivant le procédé indiqué par M. de Hauer pour l'attaque de ce minéral lithifère.

Il a obtenu des cristaux plus grands et plus beaux en fondant du sulfate de chaux anhydre avec du sel marin et avec une petite quantité de silice, et en laissant le creuset se refroidir très-lentement. Un fragment de la masse fondue ayant été abandonné sous l'eau, on a vu se former sur les tables d'anhydrite de petits cristaux de gypse.

Sur la production artificielle de l'azurite, par **M. DEBRAY** (2).

L'azurite des minéralogistes $3CuO,2CO^2,HO$ a été obtenue artificiellement par l'auteur en faisant réagir sous pression dans des tubes scellés à la lampe de l'azotate de cuivre dissous et de la craie. La réaction s'opère à la température ordinaire et sous une pression assez faible; 3 atmosphères à la rigueur peuvent suffire.

La craie se recouvre d'abord d'une matière verdâtre qui se transforme ensuite en cristaux mamelonnés d'azurite, en vertu des réactions suivantes :

1° $3(CuO,AzO^5) + 2(CaO,CO^2) = 3(CuO)AzO^5 + 2(CaO,AzO^5) + 2CO^2$

2° $3(CuO),AzO^5 + CaO,2CO^2,HO = 3(CuO),2CO^2,HO + CaO,AzO^5$

Le carbonate de chaux ne peut pas dans ces expériences être remplacé par un carbonate alcalin soluble. Quand on chauffe du bicarbonate de soude avec de l'azotate de cuivre à 160° dans un tube scellé, on obtient une combinaison bleue cristallisée insoluble dans l'eau froide et que l'on peut représenter par

$$CuO,CO^2 + NaO,CO^2.$$

C'est le premier exemple de carbonate double de cuivre anhydre et indécomposable par l'eau.

M. Becquerel avait déjà annoncé, il y a deux ans, à l'Académie la production de l'azurite, mais son procédé indiqué, d'une manière très-générale, diffère de celui de M. Debray.

(1) *Chemical Gazette*, p. 228. 15 juin 1859. N° 400.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 451. 1859. N° 7.

Sur la présence de la tagilite, de la libéthénite et de quelques combinaisons de chaux, de cuivre et d'acide phosphorique dans une mine près de Coquimbo (Chili), par M. FIELD (1).

A quelque distance de Coquimbo, dans une mine de cuivre du nom de *Mercedes*, on rencontre des cristaux d'apatite de grande dimension enchâssés dans un oxyde noir de fer. Ceux de la partie inférieure de la mine ne présentent rien de remarquable; mais ceux que l'on rencontre près de la surface sont colorés en vert par le cuivre, et renferment 1 à 2 % d'eau, circonstance d'ailleurs fort rare.

La même mine renferme d'autres cristaux d'un bleu turquoise et qui présentent la composition suivante :

Oxyde de cuivre	20,93
Acide phosphorique	37,69
Chaux	36,64
Chlorure de calcium	2,33
Eau	2,32
	99,91

L'auteur leur attribue la formule

$$2(6CuO,PO^5 3HO) + 10(3CaO,PO^5) + CaCl.$$

Enfin on rencontre dans cette mine un minéral rare, la tagilite, en masses fibreuses rayonnées, ainsi qu'un autre minéral, la libéthénite, qui s'y présente avec une couleur vert olive foncé.

Sur le fer oligiste octaédrique du Vésuve, et sur la production du fer oxydulé par sublimation, par M. C. RAMMELSBERG (2).

M. Rammelsberg a montré récemment (3) que les cristaux octaédriques du Vésuve, regardés comme du fer oligiste, sont en réalité une combinaison de magnésie avec du peroxyde de fer. Ayant reçu depuis une grande quantité de ces cristaux, il les a pulvérisés et a séparé sous l'eau la partie altérable par le barreau aimanté. Cette partie a donné à l'analyse :

	I.	II.
Peroxyde de fer	82,91	83,30
Magnésie	13,60	13,41
Oxyde de cuivre	0,99	0,59
Partie insoluble	2,51	2,00
	100,01	99,30

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 430. 1859. N° 7.

(2) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 218. Août 1859.

(3) Voir *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 93.

La densité de l'échantillon I était 4,568, et celle de l'échantillon II, 4,638.

En déduisant l'oxyde de cuivre et la partie insoluble, on trouve des chiffres qui se rapprochent beaucoup de $2MgO,3Fe^2O^3$ ou de $3MgO,4Fe^2O^3$.

L'auteur admet, comme on sait, que les protoxydes sont isodimorphes avec les sesquioxydes, et explique ainsi pourquoi ces spinelles ferrico-magnésiens s'écartent de la formule type des spinelles

$$RO,R^2O^3.$$

Lorsqu'on fond ensemble du sel marin et du sulfate de fer, il se forme des cristaux de fer oligiste, et si l'on opère à l'abri de l'air, il se produit aussi du fer oxydulé en poudre noire.

On peut obtenir du fer oxydulé en chauffant au rouge du protochlorure de fer dans un tube de verre en présence d'un courant d'air et de vapeur d'eau. Il se sublime une masse noire, d'un aspect à la fois cristallin et caverneux, formé de fer oxydulé presque pur.

En chauffant dans les mêmes conditions le chlorure de fer avec du chlorure de magnésium, l'auteur a obtenu une masse noire qui, lavée à l'eau et à l'acide acétique, a offert la composition suivante :

	I.	II.
Peroxyde de fer	67,47	69,00
Protoxyde de fer	14,42	12,43
Magnésie	17,94	16,69
	99,83	98,12

Ces chiffres se rapprochent de ceux qui correspondent à la formule

$$3(MgO,FeO),2Fe^2O^3.$$

M. Rammelsberg s'appuie sur cette expérience pour expliquer la production des octaèdres du Vésuve, et propose de désigner ces derniers sous le nom de *magnoferrite*.

Analyse de la triphylline de Bodenmais, par **M. F. OESTEN** (1).

La triphylline de Bodenmais a été analysée à plusieurs reprises, avec des résultats différents. L'auteur a eu soin de trier les matériaux de son analyse, et de n'employer que les fragments d'un gris verdâtre clair. Ceux-ci ont offert une densité de 3,545 à 3,561. Ils décrépitent légèrement lorsqu'on les chauffe dans un tube, et donnent une trace

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CVII, p. 436. 1859. N° 7.

d'eau en noircissant; ils fondent au chalumeau en perle grise, en montrant une légère réaction de lithine.

L'analyse a donné :

		Oxygène.
Acide phosphorique	44,19	24,77
Protoxyde de fer	38,21	8,48
Protoxyde de manganèse	5,63	1,27
Chaux	0,76	0,20
Magnésie	2,39	0,95
Lithine	7,69	4,23
Potasse	0,04	0,01
Soude	0,74	0,19
Silice	0,40	
	100,05	

Le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide phosphorique est 3,09 à 5, et répond à la formule

$$3RO,PO^5,$$

déjà proposée par Fuchs (1).

Sur la brewsterite, par M. W. MALLET (2).

M. Mallet, dans le but de contrôler les analyses de brewsterite publiées par Connell et Thomson, a soumis à l'examen chimique de beaux échantillons provenant de Strontian (Argyleshire, Écosse). Il leur a trouvé la composition suivante :

Silice	54,42
Alumine	15,25
Peroxyde de fer	Traces
Baryte	6,80
Strontiane	8,99
Chaux	1,19
Eau	13,22
	99,87

qui correspond à la formule :

$$(BaO,SrO,CaO)SiO^3 + Al^2O^3,3SiO^3 + 5HO.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. III, p. 98.

(2) *Philosophical Magazine*, t. XVIII, p. 218. Septembre 1859. N° 119.

Sur la boracite de Lüneburg et la stassfurtite de Stassfurth,
par **M. J. POTYKA** (1).

M. H. Rose a montré (2) que la boracite renferme du chlore faisant partie essentielle de sa composition; le même fait avait été annoncé précédemment pour la stassfurtite par M. Ludwig (3), et confirmé par M. Heintz (4), qui a assigné à ce dernier minéral la formule

$$2(3MgO,4BO^3) + MgCl,HO.$$

L'analyse de la boracite et de la stassfurtite, lavées soigneusement à froid jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus troublées par l'azotate d'argent ni par le chlorure de barium, et séchées à 100°, a donné à M. Potyka les résultats suivants :

	Boracite	Stassfurtite
Chlore	8,15	8,02
Magnésium	2,75	2,71
Magnésie	25,24	26,15
Protoxyde de fer	1,59	0,40
Acide borique	62,91	60,75 (par différ.)
Eau	0,55	1,95
	101,19	99,98

Ces nombres conduisent à assigner à la boracite la formule

$$2(3MgO,4BO^3) + MgCl,$$

qui ne diffère de celle de la stassfurtite que par 1 équivalent d'eau.

Analyse d'une tantalite, par **M. A. E. NORDENSKJOELD** (5).

Cette tantalite provient d'une localité nouvelle, Björtboda, en Finlande.

Elle renferme :

		Oxygène.
Acide tantalique	83,79	15,80
Oxyde stannique	1,78	0,38
Protoxyde de fer	13,42	2,98
Protoxyde de manganèse	1,63	0,37
	100,62	

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 432. 1859. N° 7.

(2) *Bericht der Academie der Wissenschaften in Berlin*, p. 678. 1858.

(3) *Archiv der Pharmacie*, T. CXLVI, p. 129.

(4) *Bericht der Academie der Wissenschaften in Berlin*, p. 673. 1858. — *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 329.

(5) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 374. 1859. N° 7.

Le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide tantalique et de l'oxyde d'étain est 1 : 4,83.

Sur la composition chimique des météorites,
par **M. DE REICHENBACH** (1).

L'auteur a réuni en tableau les analyses d'un grand nombre de météorites; il en discute quelques autres qui lui paraissent douteuses.

En tenant compte seulement de celles qui présentent des caractères d'exactitude, et qui portent sur des météorites soit pierreuses, soit métalliques, dont la chute a été constatée authentiquement, on trouve que la composition moyenne des météorites est en chiffres ronds :

Silice	40 —
Magnésie	20 —
Fer	25 —
Alumine	2 —
Soufre	2 —
Chaux	1,50
Nickel	1,50
Chrome	0,50
Manganèse	0,33
Soude	0,33
Autres éléments	1,34
Oxygène	5,50
	100,00

CHIMIE ANALYTIQUE

Sur l'emploi du phosphate de peroxyde de manganèse dans l'analyse volumétrique, et de l'acide phosphorique pour la détermination des minéraux, par **M. F. DE KORELL** (2).

En chauffant de la pyrolusite (peroxyde de manganèse) en poudre fine avec de l'acide phosphorique concentré, et en évaporant au bain de sable à une forte chaleur, on obtient une masse d'une belle couleur bleu violacé. Ce sirop, qui renferme du phosphate manganique, étendu d'eau et filtré, se décolore au contact des sels de protoxyde de fer en les peroxydant et peut servir à les titrer après que le titre de la solution de phosphate manganique a été déterminé au moyen d'une

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 353. 1859. N° 7.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 415. 1859. N° 7.

solution ferreuse renfermant une quantité connue de fer. On peut employer la solution de phosphate manganique plus ou moins concentrée; la fin de la réaction est toujours marquée par une belle couleur rose qui ne change pas. Lorsqu'on veut se servir d'une solution très-concentrée, il faut l'employer bientôt après sa préparation, car au bout de quelques jours elle se trouble en prenant une couleur carmin sale.

Lorsque l'acide phosphorique est chauffé avec un excès de pyrolusite à une température dépassant celle à laquelle se produit la belle couleur bleu violacé, il se forme un sel basique très-peu soluble dans l'eau, qu'il colore en rose pâle. Ce sel basique, chauffé avec un excès d'acide phosphorique, se transforme facilement en phosphate violet.

On peut employer cette réaction pour déterminer la quantité de manganèse contenue dans les oxydes MnO^2 et Mn^2O^3. Comme l'a déjà fait remarquer M. Barreswil, l'acide phosphorique dissout les minerais ordinaires de manganèse, sans changer l'état d'oxydation du manganèse qu'ils renferment, lorsqu'on ne chauffe pas trop longtemps le mélange d'acide et de minerai. Le peroxyde seul se transforme en sesquioxyde, en dégageant de l'oxygène. La solution d'une certaine quantité de minerai de manganèse étant faite, on la titre au moyen d'une solution ferreuse.

Pour déterminer les proportions d'un mélange de bioxyde et de sesquioxyde, il faudrait encore calciner une portion de la substance, pour déterminer la perte d'oxygène. Cela compliquerait l'analyse, et l'on connaît d'autres méthodes plus simples et conduisant aux mêmes résultats.

M. de Kobell propose en même temps d'employer l'acide phosphorique pour reconnaître plusieurs minéraux par la couleur de leur dissolution dans cet acide. Ainsi les minéraux renfermant du sesquioxyde et du peroxyde de manganèse donnent des dissolutions violettes; ceux qui renferment uniquement du protoxyde de manganèse donnent des solutions incolores, qui deviennent violettes par l'addition d'un peu d'acide azotique. La schéelite (tungstate de chaux), bouillie avec l'acide phosphorique jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser, fournit une masse bleue, qui devient incolore quand on la dissout dans l'eau, et reprend sa couleur par l'addition d'un peu de limaille de fer.

Beaucoup d'autres minéraux donnent des couleurs caractéristiques.

Les silicates sont pour la plupart décomposés lorsqu'on les fond avec l'acide phosphorique. Le corindon, les spinelles, sont entièrement dissous, ainsi que les sulfates de baryte, de strontiane et de chaux. Ces derniers corps sont précipités lorsqu'on dissout la masse dans l'eau.

Méthode pour séparer l'acide phosphorique des bases, et principalement de l'alumine et de l'oxyde de fer, par M. SCHULZE (1).

La méthode suivante a été appliquée par l'auteur au dosage de l'acide phosphorique dans les terres arables :

On prend environ 50 grammes de terre; on les calcine pour détruire les matières organiques, et l'on dissout le produit de la calcination dans l'acide chlorhydrique. La liqueur filtrée est neutralisée à peu près par l'ammoniaque étendue, et l'on a soin de ne pas atteindre le point où le précipité d'oxyde de fer devient permanent; elle doit alors occuper un volume de 1 litre environ; on y ajoute 35 ou 45 gouttes de perchlorure d'antimoine, et on laisse reposer le tout pendant 12 à 24 heures. Pendant ce temps la liqueur laisse déposer un précipité blanc jaunâtre floconneux; celui-ci renferme tout l'acide phosphorique; mais il est principalement formé d'acide antimonique et d'une certaine quantité d'oxyde de fer et d'alumine entraînés; il contient en outre de l'ammoniaque en quantité proportionnée à celle de l'acide phosphorique. Ce précipité, bien lavé à l'eau distillée, est traité à l'ébullition par une lessive de soude contenant une certaine quantité de silicate. L'ébullition terminée on filtre; l'oxyde d'antimoine, transformé en antimoniate de soude, reste sur le filtre avec l'alumine et l'oxyde de fer. La liqueur alcaline filtrée qui renferme l'acide phosphorique, avec un peu d'alumine et de silice, est sursaturée par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, évaporée à un petit volume, traitée de nouveau par l'ammoniaque, puis filtrée. Le précipité d'alumine ainsi obtenu, bien que renfermant de la silice, entraîne une petite quantité d'acide phosphorique; pour le lui enlever, on le redissout dans une goutte ou deux d'acide chlorhydrique, on évapore à sec la solution, et l'on reprend le résidu chauffé par de l'eau acidulée; après avoir filtré de nouveau pour séparer la silice, on ajoute une petite quantité d'acide tartrique à la liqueur filtrée, puis on la mêle avec la solution ammoniacale précédente, qui renferme la plus grande partie de l'acide phosphorique. On sépare ensuite de ces solutions réunies l'acide phosphorique, au moyen du chlorure de magnésium et du sel ammoniac, selon le procédé habituel.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 171.

Sur le dosage de l'acide borique libre et sur la volatilité de cet acide, par **M. F. G. SCHAFFGOTSCH** (1).

L'auteur a cherché à simplifier la méthode de M. Henri Rose, qui consiste, comme on sait, à évaporer la solution d'acide borique avec du carbonate de soude ou de potasse, et à déterminer dans le résidu solide la quantité d'acide carbonique. Il est parvenu à supprimer la détermination d'acide carbonique dans les cas où l'on connaît approximativement la quantité d'acide borique contenue dans la liqueur. En ajoutant une quantité de carbonate alcalin telle que l'on ait plus de 1 équivalent et moins de 2 équivalents d'alcali pour 2 équivalents d'acide borique, tout l'acide carbonique est chassé, et le résidu solide ne change pas de poids par la calcination. La même chose n'a pas lieu pour les borates très-acides ou très-alcalins : les premiers perdent de l'acide borique; les seconds absorbent de l'acide carbonique.

L'évaporation de la liqueur et la calcination du résidu doivent se faire avec des précautions particulières, pour éviter les projections qu'entraîne facilement le dégagement d'acide carbonique.

L'hydrate d'acide borique $BO^3,3HO$, chauffé au bain-marie, perd 2 équivalents environ de son eau, et paraît tendre vers la formule BO^3,HO. En même temps il se volatilise une quantité très-notable d'acide borique.

Sur le dosage volumétrique de l'étain, par **M. J. LOEWENTHAL** (2)

L'oxygène dissous dans l'eau occasionne des erreurs dans le dosage volumétrique de l'étain par le permanganate de potasse ou par le chromate de potasse. Cet oxygène ne se porte pas immédiatement sur la solution d'étain, lorsque l'eau est acide ; après une demi-heure on peut encore trouver tout l'étain à l'état de protoxyde ; mais dès qu'on ajoute un peu de chromate ou de permanganate de potasse, l'oxygène libre est absorbé, et cela d'autant plus rapidement, que la liqueur est moins acide et qu'elle renferme plus d'étain. Lorsque la liqueur est très-acide ou très-étendue, tout l'oxygène dissous dans l'eau ne se porte pas sur l'étain, et si l'on a soin d'ajouter une certaine quantité de perchlorure de fer ou de sulfate de cuivre à la liqueur avant le titrage, cette opération peut se faire avec exactitude, sans que la concentration de la solution ait de l'influence.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CVII, p. 427. 1859. N° 7.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 484. 1859. N° 8.

Avant d'employer le perchlorure de fer, il faut en faire l'essai au moyen du permanganate de potasse, selon la méthode connue. Si l'on se sert de sulfate de cuivre, il est bon d'ajouter assez d'acide chlorhydrique pour que le bichlorure d'étain ne soit pas précipité, pendant le titrage, par le sulfate de cuivre, ce qui empêcherait de bien saisir la couleur du permanganate.

M. Mohr, dans son ouvrage sur les méthodes volumétriques, dit que l'emploi de la solution d'iode donne lieu aux mêmes irrégularités que celui du chromate de potasse.

Cependant M. Casselmann (1) a obtenu des résultats très-exacts avec la solution d'iode, et l'auteur s'est assuré que dans ce procédé la quantité d'eau employée est sans influence.

M. Casselmann a aussi employé de l'eau non bouillie dans le titrage par la solution d'iode, de l'acide sulfureux, sans que les résultats en aient été altérés.

Il résulte de là que l'iode ni, d'après quelques essais de l'auteur, le chlore, n'occasionne l'oxydation de l'acide sulfureux et du protoxyde d'étain par l'oxygène dissous dans l'eau. Le permanganate et le chromate de potasse, ainsi que le chlorure de chaux, favorisent au contraire cette oxydation.

Sur l'emploi du peroxyde de fer dans l'incinération des matières organiques, par M. CASSELMANN (2).

Il est très rare d'obtenir, dans l'incinération des matières organiques, des quantités constantes de cendres; les résultats varient ordinairement avec la proportion de matière employée et avec la manière d'opérer.

On arrive à des résultats beaucoup plus corrects en mélangeant la matière, légèrement charbonnée et réduite en poudre fine, avec un poids connu (de 10 à 20 %) de peroxyde de fer récemment calciné. On chauffe le mélange sur la lampe à alcool, dans une capsule de platine. La combustion se fait ainsi très facilement. Le peroxyde de fer agit de deux manières : d'abord il sert à diviser la substance; ensuite il cède une partie de son oxygène, qui contribue à brûler le carbone; il se réoxyde à mesure, en absorbant de l'oxygène atmosphérique. Tout le peroxyde de fer se retrouve sans altération dans les cendres.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. xcvi, p. 140.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxi, p. 134 (Nouv. sér., t. xxxv.) Juillet 1859.

CHIMIE ORGANIQUE

Production de cyanogène par la combustion du gas de l'éclairage, par M. E. C. [illegible] (1)

Lorsque du gas d'éclairage renfermant de l'ammoniaque et mélangé d'air est brûlé dans une lampe de Bunsen ou sur une toile métallique, il se produit du cyanogène. Les mêmes gas ne donnent pas lieu à la formation de cyanogène quand on les brûle avec un bec d'Argand en porcelaine.

Action des alcalis hydratés sur les éthers nitriques, par M. M. [illegible] (2)

M. Berthelot avait déjà signalé la production de l'éther C^4H^6O par la réaction de la potasse sur l'éther bromhydrique.

En traitant actuellement les éthers nitriques de l'esprit de bois et de l'alcool par la potasse, M. Berthelot a pu obtenir de l'éther au lieu de l'alcool fourni habituellement par cette réaction.

L'expérience est surtout facile avec l'éther méthylnitrique. En mettant sur le mercure l'éther méthylnitrique en contact avec la potasse caustique solide humectée d'eau, il se dégage un gas qui n'est autre que l'éther méthylique

$$C^2H^3O,AzO^5 + KO = C^2H^3O + AzO^5,KO.$$

Avec l'éther nitrique C^2H^3O,AzO^5 et la potasse solide on peut obtenir l'éther ordinaire C^4H^5O. L'emploi d'une dissolution de potasse fournit au contraire toujours de l'alcool, même en opérant à 100° et sous pression.

Sur les combinaisons de l'acide formique avec les alcalis et les terres alcalines, par MM. A. [illegible] et C. [illegible] (3)

Le *formiate de potasse* cristallise difficilement en prismes ou en octaèdres à base rhombe. Les cristaux sont anhydres et déliquescents; ils décrépitent lorsqu'on les chauffe, et fondent à 130°.

Le *formiate de soude* cristallise plus facilement en prismes rhombo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. [illegible], p. 443. 1839. N° 7.

(2) *Comptes rendus*, t. [illegible], p. 212. Août 1839.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. [illegible], p. 470. 1839. N° 8.

daux surmontés par des octaèdres; les cristaux ne renferment pas d'eau et sont inaltérables à l'air sec, facilement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ce sel fond à 200° et se décompose au rouge sombre.

Il peut cristalliser avec 2 équivalents d'eau; mais les auteurs ne l'ont obtenu qu'une fois dans cet état; il est alors très-efflorescent.

Le *formiate de lithine* constitue de beaux prismes rhomboïdaux inaltérables à l'air, et renfermant 2 équiv. d'eau, qu'ils perdent à 100°.

Le *formiate d'ammoniaque* cristallise en tables rhomboïdales presque rectangulaires. Il est anhydre et un peu déliquescent. Il fond à 100°, et se décompose à 180° en acide cyanhydrique et en eau. (Pelouze.)

Le *formiate de baryte* se présente en prismes rhomboïdaux grands et brillants, anhydres, solubles dans 4 à 5 parties d'eau.

Le *formiate de strontiane* renferme 2 équivalents d'eau et se dissout assez facilement dans l'eau. Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux transparents, qui perdent leur eau à 100°.

Le *sel de chaux* est anhydre et cristallise difficilement; il se dissout dans 8 à 10 parties d'eau, et est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de magnésie* cristallise en prismes rhomboïdaux microscopique. renfermant 2 équivalents d'eau. Il se dissout dans 13 parties d'eau, et s'effleurit légèrement à l'air.

De la présence de l'acide butyrique dans les terres, les eaux des mares et le jus de fumier, par M. Isidore PIERRE (1).

L'auteur avait déjà signalé il y a quelques années la présence de l'acide butyrique dans un cidre gâté; il avait indiqué ce principe comme la cause des accidents signalés à la suite de la boisson de ce liquide.

A la suite d'accidents graves signalés chez un cultivateur des environs de Caen, par l'usage d'eaux malsaines données en boisson à des chevaux, M. Isidore Pierre, en analysant les eaux provenant d'une mare, y a trouvé une assez forte proportion d'acide butyrique à l'état salin. Sa présence était due à l'infiltration d'eaux qui avaient séjourné sur des betteraves gelées, puis abandonnées au contact des eaux pluviales.

Les eaux brunes des mares de ferme, les purins eux-mêmes contiennent assez souvent de l'acide butyrique.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 286. Août 1859.

Sur un acide dont on avait supposé l'existence dans le jus de la betterave, et sur le dosage de l'acide citrique dans ce jus,
par **M. Fr. MICHAELIS** (1).

M. Michaëlis avait admis l'existence dans le jus de betterave d'un acide particulier; il a reconnu que cet acide n'existe pas.

Il emploie le procédé suivant pour doser l'acide citrique dans le jus de betterave : On acidule le jus avec de l'acide acétique; on chauffe à 94° pour coaguler les substances protéiques; on filtre et on ajoute un excès d'ammoniaque, puis de l'acétate de magnésie pour précipiter l'acide phosphorique, et de l'acétate de chaux pour séparer l'acide oxalique. On évapore au bain-marie, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre, on la rend alcaline par l'ammoniaque, et on précipite par l'acétate de plomb.

Le précipité, lavé, est traité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur, filtrée, est évaporée au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait, et traitée par l'éther.

L'extrait éthéré abandonne des cristaux d'acide citrique pur.

Le résidu, épuisé par l'alcool, se compose de légumine, de phosphate de chaux et de citrate de chaux. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on l'évapore et on le calcine. On ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique et on calcine de nouveau. De la quantité d'acide chlorhydrique que renferme le résidu on déduit la quantité d'acide citrique qu'il contenait, et on ajoute celle-ci au poids de l'acide extrait par l'éther.

Sur l'acide désigné sous le nom d'acide anilotique,
par **M. G. WERTHER** (2).

Depuis les travaux de M. Dumas (3) et de M. Marchand (4), personne ne met en doute l'identité de l'acide indigotique avec l'acide nitrosalicylique. Mais il existe un troisième acide, de même composition que les deux précédents, qui a été obtenu par M. Piria (5) en faisant agir l'acide azotique sur la salicine, et que ce chimiste a désigné sous le nom d'acide anilotique, le regardant comme isomère avec l'acide indi-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 467. 1859. N° 8.
(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 449. 1859. N° 8.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. LXIII, p. 270.
(4) *Journal für praktische Chemie*, T. XXVI, p. 385.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LVI, p. 64.

gotique. M. Major (1) et M. Strecker (2) ont soutenu, de leur côté, qu'il n'existe pas de différences entre l'acide indigotique et l'acide anilotique. M. Werther, ayant repris l'examen comparatif de ces trois acides et de quelques-uns de leurs sels, a été conduit à la même conclusion.

La différence de couleur qui distingue l'acide indigotique de l'acide anilotique peut disparaître par un traitement convenable.

En effet, en dissolvant dans l'ammoniaque les cristaux jaunes, rouges ou bruns d'acide indigotique, évaporant à siccité et reprenant par l'eau, on obtient une liqueur jaune orange et un résidu brun insoluble. La liqueur dépose, par concentration, des prismes jaune brun, qu'on peut purifier en précipitant leur solution par l'eau de baryte à l'ébullition, décantant, dissolvant le précipité dans une solution bouillante de sel ammoniac, et laissant refroidir. On obtient alors le sel ammoniacal en prismes d'un jaune clair. On peut aussi ajouter à la solution bouillante et colorée d'indigotate d'ammoniaque du chlorure de barium, et ensuite une petite portion d'ammoniaque, qui produit un précipité brun foncé. On filtre, on ajoute de l'ammoniaque en excès, de manière à précipiter l'indigotate de baryte, on redissout celui-ci dans le chlorhydrate d'ammoniaque et on fait cristalliser. Le sel ainsi purifié donne de l'acide indigotique légèrement jaunâtre.

L'acide nitrosalicylique a été étudié comparativement. On l'a obtenu par l'action, à la température du bain-marie, de l'acide azotique de 1,42 à 1,5 de densité sur de l'acide salicylique incolore. L'acide azotique fumant donne moins d'acide nitrosalicylique et un produit plus coloré.

L'acide anilotique a été préparé en traitant de la salicine par 8 fois son poids d'acide azotique à 20° B., saturé d'acide hyponazotique. Les cristaux qui se sont déposés après cinq jours ont été dissous dans l'éther et purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'alcool et dans l'eau; les eaux mères ont encore fourni, après quelque temps, une portion de cristaux colorés.

Il est important de s'assurer de la pureté des acides ainsi préparés, et en particulier de l'absence de l'acide picrique. La présence de ce dernier corps se reconnaît facilement à ce caractère, que par l'addition de sulfate de fer et de la soude caustique en excès, il se produit un précipité noirâtre, avec coloration rouge de sang de la liqueur surnageante.

(1) *Das Laboratorium der Universität Christiania*, p. 84.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CV, p. 290.

L'un des moyens propres à reconnaître l'identité des acides en question, c'était de chercher à les obtenir en cristaux distincts : M. Werther est parvenu à les faire cristalliser, dans la benzine et dans l'acide sulfurique, en prismes obliques à angles tronqués; les faces ne se prêtent pas à des mesures exactes; mais tous les caractères des cristaux obtenus avec les trois acides sont identiques.

Les solubilités dans les divers véhicules sont aussi les mêmes.

L'acide anilotique cristallise dans l'eau avec 3 équivalents d'eau, qu'il perd très-facilement; il en est de même des acides indigotique et nitrosalicylique. Les cristaux hydratés dissous dans la benzine s'en déposent de nouveau avec leur eau. Ils renferment $C^{14}H^{5}AzO^{10} + 3HO$.

Sels ammoniacaux. — Les trois acides forment avec l'ammoniaque des sels cristallisant en prismes de forme tout à fait semblable, mais difficilement mesurables. Leur composition est d'ailleurs identique, de même que celle des *sels d'argent*. Ces derniers ont servi, par digestion à 50 ou 60° avec un excès d'iodure d'éthyle, à préparer les *éthers*, qui se présentent sous forme de beaux cristaux incolores, de même aspect et de même compostion, quel que soit le sel d'argent employé.

Sels de baryte. — L'acide indigotique, de même que l'acide anilotique, donne deux sels de baryte. Le sel neutre $C^{14}H^{4}AzBaO^{10} + 4HO$ s'obtient en saturant exactement l'acide par l'eau de baryte, ou en faisant bouillir le sel d'ammoniaque avec une quantité d'eau de baryte insuffisante pour le décomposer entièrement.

Le sel basique se produit en ajoutant à l'acide un excès d'eau de baryte, ou en précipitant par le chlorure de barium une solution ammoniacale du sel d'ammoniaque. Ce sel a pour formule

$$C^{14}H^{4}AzBaO^{10} + BaHO^{2} + 4HO.$$

Quelquefois on obtient ce sel anhydre, et présentant la composition

$$C^{14}H^{4}AzBaO^{10} + BaHO^{2}.$$

Après cette étude comparative des acides et des sels, M. Werther conclut à l'identité des acides anilotique, indigotique et nitrosalicylique. La composition du sel d'argent et de l'éther le conduit à regarder l'acide comme monobasique.

Recherches sur l'acide subérique, par M. A. RICHE (1).

Lorsqu'on soumet à chaud l'acide subérique à l'action de la baryte en excès, on obtient à la distillation un carbure d'hydrogène bouillant

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 304. Août 1859.

à 76°. L'analyse lui assigne la formule $C^{12}H^{14}$, qui correspond à 4 volumes de vapeur.

La formation de ce carbure s'exprime par l'équation

$$C^{16}H^{12}O^{6},2HO + 4BaO = C^{12}H^{14} + 4(BaO,CO^{2}).$$

Ce carbure est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; son odeur est faiblement aromatique; à l'approche d'un corps enflammé il brûle avec une flamme éclairante bordée de bleu.

Des considérations fondées sur les températures d'ébullition portent l'auteur à croire que ce carbure n'appartient pas à la série des carbures fournis par les acides gras homologues des acides formique et acétique.

Ce corps n'est pas davantage identique avec l'éthylbutyle $\left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\C^{8}H^{9}\end{matrix}\right\}=C^{12}H^{14}$ obtenu par M. Wurtz.

Il est vraisemblable, et c'est ce que M. Riche se propose de vérifier, que la série des acides bibasiques homologues donne sous l'influence de la baryte en excès des carbures d'hydrogène isomériques et non identiques avec ceux que fournissent les acides gras de la série $C^{2n}H^{2n}O^{4}$.

Action de l'iodure d'éthyle sur la benzoylanilide, par M. A. BORODINE (1).

Le mélange d'un équivalent de benzoylanilide avec un peu plus d'un équivalent d'iodure d'éthyle étant chauffé au bain-marie, pendant quelques heures, dans un vase scellé, et la masse rouge produite étant dissoute dans l'alcool chaud, de 75 à 85° C., et traitée par le charbon animal, il reste, après évaporation, une masse résineuse insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther ordinaire et dans l'alcool faible. Ce corps renferme 37,03 % d'iode; la formule $C^{30}H^{16}AzI$ en exige 37,50. La chaleur le décompose; il verdit à l'air; la solution alcoolique donne, avec l'oxyde d'argent, l'oxyde de plomb et la potasse, les iodures correspondants et une nouvelle substance résineuse ne renfermant plus d'iode. Cette dernière se purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation fractionnée par l'eau. Sa solution alcoolique possède une légère réaction alcaline. L'acide sulfurique la dissout à chaud; à une température plus élevée le mélange noircit, avec dégagement d'acide sulfureux. L'azotate d'argent donne, avec la dissolution alcoolique, un précipité blanc floconneux qui noircit rapidement. Chauffé dans un tube, ce corps bout en se décomposant et en dégageant un liquide très-alca-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVII, p. 19. 1859. N° 9.

lin. Il verdit à l'air, mais moins que la combinaison iodée. Sa composition répond à la formule

$$C^{60}H^{32}Az^2O^2.$$

L'iodure d'éthyle ne réagit plus sur ce corps.

Il résulte de ces faits que la benzoylanilide est une amide tertiaire renfermant le radical phényle et un radical bibasique $C^{14}H^6$

$$Az\begin{cases}C^{14}H^6\\C^{12}H^5\end{cases}$$

L'iodure d'éthyle s'y combine en donnant le corps

$$Az\begin{Bmatrix}C^{14}H^6\\C^{12}H^5\\C^4H^5\end{Bmatrix}I$$

et par l'action de la potasse il se produit une combinaison répondant à l'oxyde d'ammonium $2[AzH^4O]$

$$Az^2[C^{14}H^6, C^{12}H^5, C^4H^5]^2O^2.$$

On obtient l'azotate de cette base par l'action de l'azotate d'argent sur l'iodure. C'est un corps résineux, mou, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et dans l'éther.

L'acétate présente des caractères analogues; il s'obtient par double décomposition avec l'azotate, et avec l'acétate de potasse.

Sur les combinaisons des alcools polyatomiques avec les acides bibasiques, par **M. DESPLATS** (1).

M. Desplats a entrepris l'étude des acides polybasiques sur les alcools polyatomiques; il a pris pour point de départ l'action d'un acide bibasique bien caractérisé, l'acide tartrique, sur un alcool triatomique, la glycérine.

Entre l'acide tartrique et la glycérine on peut admettre, suivant l'auteur :

1° Un composé acide formé par 1 équivalent d'acide tartrique et 1 équivalent de glycérine, avec élimination de 2 équivalents d'eau; ce composé correspond à l'acide sulfoglycérique de M. Pelouze;

2° Un composé acide formé par l'union de 2 équivalents d'acide tartrique et de 1 équivalent de glycérine, avec élimination de 4 équivalents d'eau;

3° Un composé acide formé par 3 équivalents d'acide tartrique et 1 équivalent de glycérine, avec élimination de 6 équivalents d'eau.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 216. Août 1859.

En outre, chacune de ces trois catégories de combinaisons peut comprendre plusieurs autres composés acides, suivant que la glycérine perd plus ou moins d'eau en s'unissant à l'acide tartrique.

Voici les composés obtenus et analysés jusqu'à présent par M. Desplats :

1° Acide *glycérimonotartrique* :

$$C^{14}H^{12}O^{16} = C^8H^6O^{12} + C^6H^8O^6 - 2HO \text{ (monobasique).}$$
$$\text{Sel calcaire} = C^{14}H^{11}CaO^{16}$$
$$\text{Sel de baryte} = C^{14}H^{11}BaO^{16}$$

2° Acide *glycériditartrique* :

$$C^{22}H^{16}O^{26} = 2(C^8H^6O^{12}) + C^6H^8O^6 - 4HO \text{ (bibasique).}$$
$$\text{Sel calcaire} = C^{22}H^{14}Ca^2O^{26}$$
$$\text{Sel de baryte} = C^{22}H^{14}Ba^2O^{26}$$

3° Acide *épiglycériditartrique* :

$$C^{22}H^{14}O^{24} = 2(C^8H^6O^{12}) + C^6H^8O^6 - 6HO \text{ (monobasique).}$$

Cet acide correspond à l'épichlorhydrine de M. Berthelot.

$$\text{Sels} = C^{22}H^{13}MO^{24}$$

4° Acide *glycéritritartrique* :

$$C^{30}H^{22}O^{38} = 3(C^8H^6O^{12}) + C^6H^8O^6 - 4HO \text{ (quadribasique).}$$
$$\text{Sel de chaux} = C^{30}H^{18}Ca^4O^{38}$$
$$\text{Sel de baryte} = C^{30}H^{18}Ba^4O^{38}$$

Ces formules ont été contrôlées par des saponifications.

Sur la nature de la fermentation lactique, par **M. SULLIVAN** (1).

Dans les expériences entreprises par M. Sullivan, du lait de vache a été enfermé dans des flacons hermétiquement bouchés et complétement remplis, de manière à empêcher l'accès de l'air. Ces flacons ont été ensuite abandonnés au repos pendant trois ans. Dans les premiers temps la caséine ne s'est pas coagulée, mais ensuite elle s'est séparée du liquide à la manière ordinaire; enfin elle s'est peu à peu redissoute, ne laissant que le beurre en suspension dans un liquide à peu près incolore.

En examinant d'abord la partie solide flottant dans cette liqueur, M. Sullivan a reconnu qu'elle était formée par des acides de la série $C^nH^nO^4$, plus une petite quantité de caséine restante et qui peut-être

(1) *Philosophical Magazine*, T. XVIII, p. 203. Septembre 1859. N° 119.

n'avait pas été altérée. Soumis à la distillation, le liquide a fourni les acides volatils du beurre; saturé par l'oxyde de zinc fraîchement précipité, pour séparer l'acide lactique, puis chauffé, il se coagulait comme une solution d'albumine. Évaporé avant l'addition de l'oxyde de zinc, il ne se recouvrait pas de la pellicule caractéristique de la caséine. Mélangé avec du sel ammoniac, du chlorure de potassium, du nitrate de potasse, etc., il se coagulait par la chaleur et donnait un précipité qui exigeait pour sa formation une température d'autant moins élevée que la quantité de sel était plus considérable. Ces caractères sont ceux de l'albumine; aussi l'auteur considère-t-il comme probable, sinon comme certain, que dans ses expériences la caséine a été transformée en albumine. Il pense qu'une portion de la caséine se transforme d'abord en ferment lactique, et que le reste se convertit en albumine au fur et à mesure que l'acide lactique se forme.

Pour chercher à évaluer les quantités relatives d'albumine et de caséine existant dans la solution acide, M. Sullivan, employant la méthode de M. Lehmann, a ajouté à la liqueur une solution concentrée de sel ammoniac et a fait bouillir pendant quelques minutes pour coaguler l'albumine; après avoir filtré il a ajouté une solution de sulfate de magnésie et a fait bouillir de nouveau; mais dans ce cas aucun précipité ne s'est produit, ce qui d'ailleurs aurait eu lieu si la liqueur avait renfermé de la caséine en dissolution. Cependant toute la matière azotée n'avait pas été précipitée à l'état d'albumine, car la liqueur, même après ébullition avec le sulfate de magnésie, renfermait en grande quantité une matière azotée soluble et aisément putrescible.

Ce fait de la tranformation de la caséine en albumine n'a pas été absolument affirmé par l'auteur, à cause de la difficulté que présente la séparation de l'albumine et de la caséine; mais la transformation de la lactine en acide lactique à l'abri de l'air lui paraît un résultat digne d'attention, à cause de l'intérêt qui s'attache aujourd'hui à la question de la fermentation.

Sur l'ombelliférone, par **M. C. SOMMER** (1).

L'auteur a retiré ce principe de la racine de sumbul. Cette racine a été épuisée par l'éther, et la solution éthérée a été évaporée. L'extrait éthéré a été distillé avec de l'eau, qui a entraîné une petite quantité d'une huile éthérée jaunâtre et douée d'une odeur très-pénétrante. Le résidu de la distillation, introduit dans une capsule et dé-

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 280. Juin 1859.

barrassé par évaporation de l'eau ajoutée, se présente sous la forme d'une masse résineuse. L'auteur a soumis cette résine à la distillation sèche. Il a passé d'abord une huile verdâtre douée d'une odeur de créosote, ensuite des vapeurs blanches qui se sont condensées en une huile bleue entremêlée de cristaux. En même temps le col de la cornue s'est recouvert d'une matière cristalline. Ces cristaux, recueillis et exprimés entre des feuilles de papier, ont été purifiés par dissolution dans l'eau.

Cette substance constitue un corps neutre que l'auteur désigne sous le nom d'*ombelliférone*, et auquel il assigne la composition $C^{12}H^4O^4$. L'ombelliférone est soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Sa solution aqueuse est épipolique comme celle de l'esculine. En ajoutant à cette solution une liqueur alcaline, on augmente l'intensité de la teinte bleue.

Ce corps fond à 240° en une huile jaunâtre qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Déjà avant de fondre, il commence à se sublimer. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid, et la solution présente des reflets bleus. Les acides chlorhydrique et acétique le dissolvent à chaud, et laissent déposer par le refroidissement des cristaux inaltérés d'ombelliférone. Les cristaux secs sont à peine attaqués par le chlore, tandis que leur solution est décomposée très-rapidement.

L'auteur a donné à cette substance le nom d'ombelliférone, par la raison qu'il a pu l'obtenir par distillation sèche de l'extrait alcoolique de divers produits provenant de la famille des ombellifères, tels que le galbanum, l'asa fœtida, l'opoponax et le sagapénum. La gomme ammoniaque n'a pas donné d'ombelliférone (1).

Examen chimique de la fraise et analyses comparées de ses diverses espèces, par M. BUIGNET (2).

Le travail étendu de l'auteur a porté sur un assez grand nombre d'espèces de fraises. M. Buignet a dosé l'eau, l'acide libre, les sucres, la matière grasse, les matières azotées solubles et insolubles, la pec-

(1) D'après sa composition et son mode de formation, l'ombelliférone nous paraît être un congénère de l'acide oxyphénique (pyrocatéchine). On sait que ce dernier corps se forme par la distillation sèche de la catéchine (principe du cachou) et de l'acide moritannique (tannin du bois jaune). Il renferme $C^{12}H^6O^4$ et constitue peut-être le glycol phénique. On voit que l'ombelliférone n'en diffère que par 2 atomes d'hydrogène. Des expériences ultérieures devront décider si l'ombelliférone constitue l'aldéhyde de l'acide oxyphénique. A. W.

(2) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 276. Août 1859.

tine, le parenchyme non azoté insoluble, les matières minérales, etc. Il a constaté que l'acide qui existe à l'état de liberté dans la fraise est l'acide malique. Les sucres sont ordinairement un mélange à proportions variables de sucre de canne, de sucre de raisin et de sucre lévogyre.

Le sucre de canne se trouve contenu dans des cellules distinctes de celles qui contiennent l'acide malique; on ne concevrait guère en effet qu'il pût exister en présence de cet acide. Le mélange des liquides se faisant sous l'influence de l'endosmose, le sucre de canne, qui paraît être le sucre primordial de la fraise, passe en partie à l'état de sucre interverti.

CHIMIE ANIMALE

Recherches sur le sucre formé par la matière glycogène hépatique, par **MM. BERTHELOT et DE LUCA** (1).

On sait par les expériences de M. Cl. Bernard que la matière glycogène hépatique peut être transformée en un glucose particulier.

Les auteurs ont réussi à obtenir sous forme cristallisée la combinaison du glucose hépatique avec le chlorure de sodium.

L'examen cristallographique et chimique de cette combinaison, représentée par

$$2(C^{12}H^{12}O^{12}),2HO + NaCl,$$

démontre l'identité complète du glucose formé au moyen de la matière glycogène hépatique et du glucose ordinaire, c'est-à-dire du glucose de raisin et de diabète.

Recherches sur la fibroïne, la spongine et la chitine, et remarques sur le mucus animal, par **M. G. STAEDELER** (2).

M. Städeler se procure la fibroïne en faisant tremper, pendant 18 heures environ, de la soie jaune dans une lessive de soude froide à 5 centièmes, exprimant, lavant soigneusement, et remplaçant ensuite la liqueur alcaline par de l'acide chlorhydrique étendu (1 partie d'acide fumant pour 20 parties d'eau). On obtient ainsi de 42 à 50 % d'une

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 213. Août 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 12. [Nouv. sér., T. XXXV.] Juillet 1859.

matière blanche, présentant au microscope la forme de la soie décortiquée, mais facile à réduire en une poudre ténue et légère. Elle ne laisse après la combustion qu'une trace de cendres.

Voulant comparer la fibroïne avec les matières protéiques et les substances qui s'en approchent, l'auteur l'a soumise à l'action de l'acide sulfurique étendu. On sait que ce réactif donne, avec le tissu élastique, de la leucine, comme seul produit cristallisable; avec le tissu gélatineux, de la leucine et de la glycine (glycocolle); avec les matières protéïques, de la leucine et une quantité très-petite de tyrosine; enfin, avec la substance cornée, de la leucine et environ 4 % de tyrosine. Le mucus animal (1) se rapproche de la substance cornée, et fournit à peu près autant de tyrosine que cette dernière. La fibroïne, bouillie avec de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide pour 4 parties d'eau), s'y dissout facilement. Après 8 ou 10 heures d'ébullition, on sursature par un lait de chaux; il ne se produit qu'un très-léger dégagement d'ammoniaque. La liqueur, filtrée et neutralisée par l'acide sulfurique, donne par l'évaporation de la tyrosine, que l'on sépare du sulfate de chaux mélangé au moyen de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. En évaporant les eaux mères, on obtient une quantité considérable de leucine.

La fibroïne donne ainsi environ 5 % de tyrosine, et se rapproche par suite de la substance cornée et du mucus.

L'éponge, purifiée par des traitements successifs à l'alcool, à l'éther et à l'acide chlorhydrique, présente une composition qui ne s'éloigne pas beaucoup de celle de la fibroïne. Pour s'assurer s'il y a en réalité analogie entre ces deux substances, l'auteur a soumis à l'action de l'acide sulfurique étendu de petits morceaux d'éponge traités préalablement par l'acide chlorhydrique et par la soude caustique. Après 10 heures d'ébullition on a saturé par un lait de chaux; il ne s'est dégagé que très-peu d'ammoniaque. Après filtration et neutralisation par l'acide sulfurique, on a évaporé. On n'a pas obtenu trace de tyrosine, mais un sirop riche en leucine, dont on a extrait ce dernier corps à l'aide de l'alcool. Le sirop restant a donné par l'évaporation lente des cristaux qui ont été exprimés entre des doubles de papier joseph et dis-

(1) D'après l'auteur, on se procure facilement le mucus en écrasant des glandes salivaires avec du verre pilé, extrayant plusieurs fois par l'eau froide pour enlever l'albumine et les matières analogues, et continuant ensuite le traitement par l'eau froide. On filtre les liqueurs et on y ajoute de l'acide acétique; quand tout l'alcali est neutralisé, le mucus se dépose en épais flocons qu'il est facile de séparer de la liqueur et laver à l'alcool et à l'éther, pour enlever les matières grasses.

Le mucus des glandes salivaires ne paraît pas différer de celui des muqueuses.

sous dans l'eau; la solution, précipitée par le sous-acétate de plomb, traitée par l'acide sulfhydrique et évaporée, a donné des cristaux de glycine. Ceux-ci ont fourni, par l'ébullition avec l'oxyde de cuivre, une combinaison cristallisant en aiguilles bleues, difficilement solubles et renfermant la quantité de cuivre exigée pour la formule

$$CuO,C^4H^4AzO^3 + Aq.$$

D'après ce mode de décomposition, la substance fibreuse de l'éponge est essentiellement différente de la fibroïne, et se rapproche plutôt des substances gélatineuses : on peut la désigner par le nom de *spongine*.

La spongine ne donne pas de gélatine par l'ébullition avec l'eau. Elle est insoluble, ou au moins très-lentement soluble dans la soude caustique étendue froide; elle s'y dissout à l'ébullition. L'acide sulfurique concentré la dissout, à une douce chaleur, avec coloration brune. L'acide chlorhydrique concentré et l'acide azotique de 1,3 de densité la dissolvent à l'ébullition, en formant des solutions incolores.

La *chitine* a été regardée par M. C. Schmidt (1) comme une combinaison de cellulose avec une matière protéique. Si cette hypothèse était vraie, la chitine, traitée par l'acide sulfurique étendu, devrait fournir de la tyrosine, de la leucine ou de la glucine. C'est ce qui n'a pas lieu. La chitine extraite des carapaces d'écrevisse, bouillie pendant 12 heures avec de l'acide sulfurique étendu, est attaquée fortement dans les parties minces. Les parties plus épaisses sont désagrégées et transformées en une bouillie ayant presque l'apparence de l'empois.

La solution, saturée par la chaux, a laissé dégager un peu d'ammoniaque; évaporée, après filtration et neutralisation, elle n'a pas laissé déposer de tyrosine; le sirop n'a abandonné à l'alcool que du sucre incristallisable (2). La partie insoluble ne renfermait plus que du sulfate de chaux, du sulfate de magnésie, et une petite portion de matière amorphe.

La masse restée après le traitement par l'acide sulfurique a été encore soumise à l'ébullition pendant quelque temps avec le même réactif; il s'en est dissous une partie, avec formation des mêmes produits qu'avec la chitine. Le résidu insoluble et gélatineux se colore en brun rouge foncé sous l'influence de la solution aqueuse d'iode, comme la chitine. Ces faits portent à considérer ce résidu comme de la chitine non décomposée. L'analyse ne s'oppose pas à cette conclusion; car

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. LIV, p. 296.

(2) Le fait de la formation d'une matière sucrée aux dépens des éléments de la chitine a déjà été observé par M. Berthelot, *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 69. A. W.

après un lavage à l'eau, opération qui est très-difficile dès que la liqueur n'est plus acide, et après dessiccation, on a obtenu à l'analyse des nombres qui correspondent exactement à la formule $C^{18}H^{15}AzO^{12}$.

Le corps analysé renferme donc moins d'azote que M. Schmidt n'en a trouvé dans la chitine, à laquelle il assigne la formule $C^{17}H^{14}AzO^{11}$.

Mais l'auteur fait remarquer que la formule $C^{18}H^{15}AzO^{12}$ est plus probable que la précédente, et que le corps analysé par lui ne laissait pas de cendres après la combustion, tandis que M. Schmidt n'est parvenu qu'une seule fois à obtenir de la chitine libre d'éléments inorganiques. Des analyses plus anciennes de chitine impure indiquent encore un plus grand excès d'azote. On peut donc supposer que la chitine est mélangée avec un corps plus riche qu'elle en azote, et qui en est extrait par l'acide sulfurique étendu et bouillant.

La chitine appartient au groupe des glucosides, et comme ces corps se dédoublent sous l'influence des acides ou des alcalis à l'ébullition, de manière à faire entrer un nombre pair d'équivalents d'eau dans la réaction, le dédoublement de la chitine pourrait être représenté peut-être par l'équation suivante :

$$\underset{\text{chitine.}}{C^{12}H^{15}AzO^{11}} + 4HO = \underset{\text{sucre.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{lactamide.}}{C^{6}H^{7}AzO^{4}}.$$

Au lieu de lactamide, il pourrait aussi se produire de l'alanine ou de la sarcosine ; mais ces hypothèses ont besoin d'être vérifiées.

En terminant l'auteur ajoute que la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre n'enlève pas de cellulose à la chitine pure préparée avec les élytres des hannetons et avec les carapaces des écrevisses et des crevettes. Il ne regarde pas comme de la chitine parfaitement pure la matière extraite par M. Peligot des vers à soie, et qui a cédé de la cellulose au réactif cuproammoniacal.

CHIMIE GÉNÉRALE

Remarques historiques sur la doctrine de l'homologie; propriétés physiques des substances homologues, par M. S. SCHIEL (1).

Dans le cahier de juillet 1842 des *Annalen der Chemie und Pharmacie*, l'auteur a communiqué une note dans laquelle il montrait qu'un certain nombre de substances désignées sous le nom d'alcools forment une série *régulièrement progressive*, que l'on peut représenter de la manière suivante, en exprimant C^2H^2 par R :

$R\ H$ = méthyle.
$R^2\ H$ = éthyle.
$R^3\ H$ = glycéryle (2).
$R^4\ H$?
$R^5\ H$ = amyle.
$R^{16}H$ = cétylet
$R^{24}H$ = cérosyle.

La glycérine se trouve comprise dans la série précédente, à la condition qu'on lui attribue la formule

$$C^6H^7O^3 + HO,$$

différente de la formule générale des alcools

$$Rn\ O + HO.$$

Comme ce corps diffère d'ailleurs, par d'autres caractères, des alcools proprement dits, il est possible qu'il n'appartienne pas à cette série. L'auteur ajoutait qu'en chimie organique *on formerait certainement d'autres séries* analogues à la précédente. On sait que Gerhardt a nommé ces séries progressives des *séries homologues*. M. Schiel s'était proposé de revenir sur ce sujet; mais d'autres occupations l'ont détourné pendant longtemps de recherches de ce genre. D'ailleurs il fait remarquer que son intervention était d'autant moins nécessaire que peu de temps après M. Dumas a appelé l'attention de l'Académie des sciences (séance du 21 novembre 1842) sur la série des acides gras. Depuis, les séries progressives (homologues) ont rendu de grands

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 141. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

(2) En 1842 l'existence de l'alcool propionique était inconnue, et la glycérine était envisagée comme un corps immédiatement voisin de l'alcool ordinaire.

services à la science, mais M. Kekulé est le premier chimiste qui les ait fait remonter à leur vraie origine (1).

Entre la chaleur latente des substances homologues et la dilatation qu'elles éprouvent au moment où elles passent à l'état de vapeur, il paraît exister des relations très-dignes de l'attention des chimistes. L'exemple suivant est de nature à montrer ces relations :

			gr.		gr.	
1 litre de vapeur d'alcool		méthylique	pèse 1,938	à 0°	et 1,18	à 60°
—	—	éthylique	— 2,069	à 0°	et 1,60	à 78°
—	—	amylique	— 3,953	à 0°	et 2,64	à 135°

Les poids des litres de vapeur aux températures de l'ébullition sont calculés d'après le coefficient de dilatation de l'air. On doit faire remarquer que cette donnée est purement approximative. D'autre part on a, pour le poids d'un litre de liquide :

Alcool méthylique	758	grammes	à 65°
Alcool éthylique	742	—	à 78°
Alcool amylique	708	—	à 135°

Si l'on divise le poids d'un litre de liquide par le poids d'un litre de vapeur, les deux poids étant pris à la température de l'ébullition, on trouve la dilatation du liquide au moment de son passage à l'état de vapeur.

Ainsi la dilatation de l'alcool méthylique est $= \frac{758}{1,18} = 637$; c'est-à-dire qu'un litre de vapeur d'esprit de bois occupe un volume 637 fois plus considérable qu'un litre d'alcool méthylique.

Pour l'alcool ordinaire, la dilatation de la vapeur est $= \frac{742}{1,60} = 164$.

Pour l'alcool amylique, elle est de $\frac{708}{2,64} = 268$.

Or les nombres 464 et 268, qui expriment l'expansion que prend, au moment de sa formation, la vapeur des alcools éthylique et amylique, sont sensiblement dans le rapport des chaleurs latentes de vapeur de ces alcools.

En effet :

La chaleur latente de vapeur de l'alcool = 208,3 } Favre
Celle de l'alcool amylique. . . . . = 121,3 } et Silbermann.

Ces nombres sont sensiblement dans le rapport de 464 et 268.

$$464 : 268 :: 208,8 : x;\ x = 120,5.$$

(1) Kekulé, *Lehrbuch der organischen Chemie*, p. 90.

Pour la chaleur latente de vapeur de l'esprit de bois, MM. Favre et Silbermann ont trouvé le nombre 263,8. Le chiffre, qu'on déduirait de la proportion

$$637 : 464 :: x : 208 ; x = 285,$$

est un peu plus fort que le chiffre donné par l'expérience.

Sur la basicité des acides, par **M. AD. WURTZ** (1).

Dans cette note l'auteur cherche à définir le sens des mots « polybasique et polyatomique, » et à préciser la différence qu'il convient d'établir entre les idées exprimées par ces mots.

Il rappelle d'abord la définition qu'on a donnée des acides bibasiques, ainsi nommés parce qu'ils sont aptes à saturer 2 équivalents de base, ou, si l'on veut, à échanger 2 atomes d'hydrogène contre 2 atomes de métal. Les acides bibasiques possèdent comme on sait un ensemble de caractères que l'on peut résumer ainsi : existence de sels acides, de sels mixtes ; d'éthers à 2 atomes d'un radical alcoolique, d'éthers acides, d'éthers mixtes ; d'acides anhydres formés par simple déshydratation (les acides monobasiques doublent leur molécule en se déshydratant) ; d'amides à 2 atomes d'azote (diamides) ; d'acides amidés, d'amides éthérées (améthanes) ; de chlorure à 2 atomes de chlore (dichlorures), etc. Est réputé bibasique tout acide qui possède cet ensemble de caractères. A défaut de quelques-uns d'entre eux les autres feront loi.

Le terme diatomique offre une signification un peu différente et plus large. Il marque la complication moléculaire, l'état de condensation du type auquel il appartient. Un acide diatomique appartient au type eau deux fois condensé ; il dérive du groupement diatomique $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Lorsque dans le groupe $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical acide diatomique, il en résulte un acide diatomique renfermant encore 2 atomes d'hydrogène du type primitif. On peut appeler cet hydrogène *hydrogène typique*. Généralement il est fortement basique, c'est-à-dire que ces 2 atomes d'hydrogène peuvent facilement s'échanger contre un métal électropositif. Ainsi dans l'acide oxalique $\left.\begin{matrix}[C^2\Theta^2]''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ les 2 atomes d'hydrogène peuvent s'échanger facilement contre 2 atomes de métal ; l'acide oxalique diatomique est aussi

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., T. LV, p. 466. Juillet 1859. Voir aussi *Bulletin de la Société chimique de Paris*, séance du 13 mai 1859, p. 33.

bibasique. Mais il n'en est pas toujours ainsi. On sait que dans les acides glycolique $\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^2\text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}^2$, lactique $\left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^4\text{O}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$, salicylique $\left.\begin{matrix}\text{C}^7\text{H}^4\text{O}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$, le second atome d'hydrogène typique ne s'échange que difficilement contre un métal. C'est que le pouvoir basique de cet hydrogène typique dépend de la nature du radical acide. A mesure que l'oxygène augmente dans ce radical, l'hydrogène typique devient de plus en plus hydrogène basique. L'exemple suivant montre qu'il en est ainsi :

$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^4\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$	$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^2\text{O}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$	$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{O}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$
Glycol neutre.	ac. glycolique. 1 at. d'hydrog. fortement basique.	ac. oxalique. 2 at. d'hydrog. fortement basique.

Pour montrer la différence qui peut exister dans certains cas entre un acide diatomique et un acide bibasique, l'auteur cite l'acide benzolactique de MM. Strecker et Socoloff. Cet acide, qui renferme $\left.\begin{matrix}[\text{C}^3\text{H}^4\text{O}]''\\ [\text{C}^7\text{H}^5\text{O}]'\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}^2$, est évidemment diatomique, puisqu'il dérive du type deux fois condensé $\left.\begin{matrix}\text{H}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$; mais il ne peut être que monobasique, puisqu'il ne renferme qu'un atome d'hydrogène typique.

En terminant l'auteur donne un tableau dans lequel il montre le mode de dérivation de deux séries de composés isomériques, les uns se rattachant au gaz oléfiant et au glycol, les autres dérivant de l'hydrure d'éthyle et de l'aldéhyde. Nous ne pouvons entrer ici dans les détails relatifs à ce sujet.

CHIMIE MINÉRALE

Sur les chlorures de soufre et leurs dérivés, par **M. L. CARIUS** (1).

Dans un mémoire publié il y a quelque temps (2), M. Carius a développé l'opinion que le chlorure de soufre rouge (brun) constitue un mélange de sous-chlorure de soufre S^2Cl^2 et d'un chlorure supérieur SCl^4 (3) correspondant à l'acide sulfureux. Cette opinion lui semble

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CX, p. 209. [Nouv. sér., T. XXXIV.] Mai 1859.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 11.

(3) C = 12; H = 1; O = 16; S = 32; Cl = 35,5.

confirmée par les nouveaux résultats qu'il fait connaître aujourd'hui.

Composition du chlorure de soufre saturé de chlore à diverses températures. — La composition du chlorure de soufre rouge est essentiellement variable, suivant la température à laquelle il a été saturé de chlore. A mesure que la température s'abaisse, le mélange devient de plus en plus riche en chlore, et l'on obtient des liquides qui renferment plus de chlore que n'en exige la formule SCl^2.

On peut tirer de ce fait cette conclusion qu'en opérant à une température suffisamment basse, on obtiendrait peut-être un produit dont la composition se rapprocherait de la formule SCl^4.

Quoi qu'il en soit, voici la composition du chlorure de soufre saturé de chlore à diverses températures :

	THÉORIE.		EXPÉRIENCE.	
	Soufre.	Chlore.	Soufre.	Chlore.
Composition du sous-chlorure Cl^2S^2	47,48	52,52	» »	» »
— du chlorure saturé de chlore à + 20°	» »	» »	32,35	67,80
— *Id. id.* à + 6° ou + 6°4	» »	» »	31,47	69,18
— du chlorure Cl^2S	31,13	68,87	» »	» »
— du chlorure saturé de chl. de + 0,4 à + 1°	» »	» »	30,00	» »
— *Id.* de — 1,5 à — 25°,5	» »	» »	29,61	» »
— *Id.* de — 6° à — 8°,8	» »	» »	27,98	71,67
— du chlorure Cl^4S	18,39	81,61	» »	» »

Action du chlorure de soufre rouge sur l'esprit de bois. — L'esprit de bois pur employé pour ces expériences a été préparé en décomposant le benzoate de méthyle par la potasse caustique. On obtient très-facilement et très-abondamment le benzoate de méthyle en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide benzoïque dans un excès d'esprit de bois brut, faisant digérer quelques heures au bain-marie et ajoutant de l'eau.

Lorsqu'on introduit peu à peu de l'esprit de bois pur dans du chlorure de soufre rouge (SCl^2) dans le rapport de 2 équivalents du premier à 1 équivalent du second, il s'accomplit une réaction très-vive : du gaz chlorhydrique, du gaz sulfureux et du chlorure de méthyle se dégagent, et une petite quantité d'un liquide volatil et décomposable par l'eau (chlorure de thionyle) se condense dans le récipient refroidi. Lorsque après avoir chauffé le mélange à 80°, on le soumet à la distillation, il passe du sous-chlorure de soufre pur.

Le chlorure de soufre rouge paraît donc se comporter, dans cette réaction, comme un mélange de sous-chlorure de soufre et de chlorure

SCl^4. Le premier se sépare et reste, et le second réagit sur l'alcool méthylique de la manière suivante :

$$Cl^2SCl^2 + O\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\} = Cl^2SO + ClCH^3 + ClH$$

$$Cl^2SCl^2 + \left[O\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}\right]^2 = OSO + 2ClCH^3 + 2ClH.$$

Action du sous-chlorure de soufre sur l'esprit de bois. — Le sous-chlorure de soufre lui-même réagit d'une manière énergique sur l'esprit de bois lorsqu'on le met en contact avec un excès de ce dernier. Les produits de la réaction sont de l'acide sulfureux, du gaz chlorhydrique, du chlorure de méthyle, de l'acide méthylsulfureux et du sulfite de méthyle. Les deux derniers corps restent dans le résidu; en outre il se volatilise une petite quantité de mercaptan méthylique CH^4S.

Pour séparer le sulfite de méthyle du produit liquide de la réaction, on soumet celui-ci à des distillations fractionnées. Le sulfite de méthyle passe de 121° à 122°. Sa composition est représentée par la formule

$$C^2H^6SO^3,$$

confirmée par la densité de vapeur du produit.

Le sulfite de méthyle constitue un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur agréable, et analogue à celle du sulfite d'éthyle. Sa densité à + 16°,2 est de 1,0456. Son point d'ébullition est situé à 121°,5, sous la pression de 0,7554. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,655.

Exposé au contact de l'air, l'éther méthylsulfureux en attire l'humidité en se décomposant. L'eau dans laquelle il se dissout le transforme en effet en acide sulfureux et en esprit de bois. Les solutions alcalines le décomposent de même très-rapidement. Dans l'alcool il se dissout en toutes proportions. La potasse alcoolique, ajoutée en petite quantité à la solution alcoolique, en précipite des aiguilles de méthylsulfite de potasse.

Lorsqu'on sature de gaz ammoniac une solution alcoolique d'éther méthylsulfureux et qu'on chauffe la liqueur dans des tubes fermés de 120° à 140°, il se forme du sulfite d'ammoniaque et de la méthylamine.

$$\left.\begin{matrix}SO\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 4AzH^3 = 2(AzCH^5) + \left.\begin{matrix}(AzH^4)^2\\SO\end{matrix}\right\}O^2$$

Le sulfite d'éthyle $\left.\begin{matrix}SO\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$ possède des propriétés tout à fait analogues à celles du sulfite de méthyle. Lorsqu'on le traite par le perchlorure de phosphore on observe un dégagement de chaleur considéra-

ble, et il se forme du chlorure de thionyle, du chloroxyde de phosphore et du chlorure d'éthyle

$$\underset{\text{sulfite d'éthyle.}}{C^4H^{10}SO^3} + PCl^5 = \underset{\text{chlorure de thionyle.}}{Cl^2SO} + \underset{\text{chlorure d'éthyle.}}{2ClC^2H^5} + (Cl^3PO)^2.$$

Les recherches qui suivent (1) ont pour objet l'action du chlorure de thionyle sur divers alcools. On sait que le chlorure de thionyle Cl^2SO se forme par l'action du gaz sulfureux sur le perchlorure de phosphore (2).

Lorsqu'on fait réagir du chlorure de thionyle sur l'alcool absolu, il se dégage du gaz chlorhydrique pur et il se forme du sulfite d'éthyle. La réaction du chlorure de thionyle sur l'esprit de bois, plus violente encore que celle que ce corps exerce sur l'alcool, donne lieu à la formation d'acide chlorhydrique et de sulfite de méthyle, en même temps qu'il se produit une certaine quantité d'acide méthylsulfureux.

De même, lorsqu'on fait réagir le chlorure de thionyle sur l'alcool amylique (1 molécule du premier composé pour 2 molécules du second), il se forme de l'acide chlorhydrique et du sulfite d'amyle. Ce dernier éther s'obtient lorsqu'on distille la liqueur résultant de la réaction jusqu'à 130°, et qu'on la maintient pendant quelque temps à cette température, en y dirigeant un courant de gaz carbonique.

D'après ce qui précède, la réaction du chlorure de thionyle sur l'alcool est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{chlorure de thionyle.}}{Cl^2SO} + 2\underset{\text{alcool.}}{\left[\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2} = 2ClH + \underset{\text{sulfite d'éthyle.}}{\begin{matrix}SO\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}O^2}.$$

On sait qu'en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur des éthylsulfites, MM. Gerhardt et Chancel (3) ont obtenu une combinaison

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxi, p. 93. [Nouv. sér., t. xxxv.] Juillet 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. lii, p. 219.

(3) *Comptes rendus*, t. xxxv, p. 631. Ce chlorure, qui appartient à un type mixte, est au sulfite d'éthyle ce que l'éther chlorolactique est à l'éther lactique.

$$\begin{matrix}(SO)''\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\Big\}O \qquad \begin{matrix}(SO)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

éther chlorosulfureux (chlorure éthylsulfureux). — éther sulfureux.

$$\begin{matrix}(C^2H^4O)''\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\Big\}O \qquad \begin{matrix}(C^2H^4O)''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

éther chlorolactique (éther chloropropionique). — éther lactique.

A. W.

particulière qu'ils ont nommée chlorure éthylsulfureux. Avec ce composé on réussit à préparer des éthers mixtes de l'acide sulfureux.

Lorsqu'on fait réagir ce chlorure sur le méthylate ou sur l'amylate de soude, il se forme des éthers mixtes de l'acide sulfureux en même temps que du chlorure de sodium. On peut préparer par ce procédé l'éther méthyléthylsulfureux (sulfite double de méthyle et d'éthyle) et l'éther éthylamylsulfureux (sulfite double d'éthyle et d'amyle).

Le premier se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}(SO)''\\ C^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\ Na\end{matrix}\right\}O = ClNa + \left.\begin{matrix}(SO)''\\ CH^3\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

chlorure éthylsulfureux. — méthylate de soude. — sulfite double de méthyle et d'éthyle.

Il constitue un liquide incolore doué d'une odeur agréable, et qui, exposé à l'air, en absorbe de l'humidité et dégage de l'acide sulfureux. Sa densité est de 1,0675 à 18°. Son point d'ébullition est situé de 140° à 145°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,3045. Ses autres propriétés sont analogues à celles du sulfite d'éthyle ou du sulfite de méthyle.

Le sulfite double d'éthyle et d'amyle constitue un liquide oléagineux tout à fait analogue au sulfite d'amyle. Il distille entre 210° et 225°, non sans se décomposer partiellement. Il renferme $\left.\begin{matrix}(SO)''\\ C^2H^5\\ C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O^2$.

Le chlorure de thionyle réagit d'une manière très-énergique sur l'alcool phénylique. Pour modérer la réaction on peut mélanger les liquides avec de l'éther. Il se dégage des gaz chlorhydrique et sulfureux; mais le liquide s'épaissit et se colore, et ne donne pas à la distillation de l'éther phénylsulfureux.

Action de l'acide sulfureux et de l'acide hyposulfureux sur les sels ferriques, par M. H. SCHIFF (1).

On sait que les sels ferriques se colorent en rouge en présence de l'acide sulfureux; il n'en est pas de même du sulfocyanure, qui est décoloré rapidement. Lorsqu'on emploie de l'acide sulfureux qu'on a fait digérer sur du zinc, la décoloration est immédiate.

L'hyposulfite de soude produit la même réaction; il ne se produit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 366. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

qu'après plusieurs heures un dépôt de soufre. L'acide hyposulfureux agit peut-être par l'hydrogène sulfuré auquel il donne naissance par double décomposition avec l'eau; dans ce cas la réaction pourrait s'exprimer par l'équation :

$$2Fe^2Cl^3 + H^2S = 4FeCl + 2HCl + S.$$

De l'emploi de l'acide sulfureux et des sulfites alcalins comme moyen de réduire les persels de fer, par **M. H. BUIGNET** (1).

Lorsqu'on traite un équivalent de perchlorure de fer par un équivalent de sulfite de soude, tout le fer est amené à l'état de protochlorure; mais si avant d'ajouter le sulfite alcalin on a mêlé de l'acide chlorhydrique au perchlorure, une portion de celui-ci échappe à la réduction; ainsi quand on emploie 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour 1 gramme de fer, les trois quarts du fer restent à l'état de perchlorure.

Au moment où on mélange le sulfite de soude au perchlorure de fer, on aperçoit une coloration rouge intense qui n'est qu'éphémère; l'auteur pense qu'il faut l'attribuer à la formation d'un sulfite de fer $Fe^2O^3\ 3(SO^2)$.

Appareil perfectionné pour la préparation de l'acide fluorhydrique pur, par **M. H. BRIEGLEB** (2).

Le principal perfectionnement introduit par M. Briegleb dans la préparation de l'acide fluorhydrique consiste à employer un récipient assez vaste pour recevoir une capsule de platine renfermant de l'eau, qui sert à condenser la plus grande partie de l'acide, et dans laquelle ne peuvent pas tomber les gouttes qui coulent le long des parois.

Note concernant l'action du permanganate de potasse sur l'acide sulfureux, par **M. H. BUIGNET** (3).

L'auteur s'est proposé de rechercher à quel point s'arrête l'oxydation de l'acide sulfureux par l'action du permanganate de potasse.

Il résulte de ses expériences que les cinq équivalents d'oxygène

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 587. Octobre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 380. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. XXXVI, p. 122. Août 1859.

abandonnés par l'équivalent de permanganate se portent sur six équivalents d'acide sulfureux au lieu de se porter sur cinq, ce qui revient à dire que l'acide sulfureux n'absorbe que les cinq sixièmes de l'oxygène nécessaire à sa complète oxydation.

On se rend facilement compte de ce qui se passe lorsqu'on se reporte à l'action bien connue du bioxyde de manganèse sur l'acide sulfureux, et à la préparation de l'acide hyposulfurique, auquel cette action donne naissance.

Le permanganate commence par former de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse; ce dernier corps réagit ensuite sur l'acide sulfureux restant pour former de l'acide hyposulfurique qui n'est pas attaqué par le permanganate; on a finalement :

$$Mn^2O^7,KO + 6SO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + MnO,S^2O^5 + 2SO^3.$$

Action des sels solubles sur les sels insolubles; affinité spéciale de l'acide phosphorique pour les sesquioxydes, par **M. E. GUIGNET** (1).

Un phosphate insoluble formé par un protoxyde est complétement décomposé par un sel soluble à base de sesquioxyde, soit à froid, soit à l'aide de l'ébullition; le phosphate de sesquioxyde se précipite.

Phosphate de cobalt et alun de potasse. — La réaction est complète en moins d'une heure d'ébullition; le phosphate de cobalt, qui est d'un rose violacé, se transforme en phosphate d'alumine incolore, qui se précipite.

Phosphate de cobalt et alun de chrome. — La liqueur verte devient rose après quelques instants d'ébullition, et il se forme un phosphate de chrome.

Phosphate de cobalt et alun de fer. — La décomposition s'opère complétement à froid et en quelques minutes.

Au lieu des aluns on peut prendre tout autre sel de sesquioxyde, et on a vérifié l'expérience avec des sels très-différents : avec l'azotate de fer, le tartrate de fer et de potasse, etc.

Les phosphates de nickel et d'argent se comportent comme le phosphate de cobalt; le phosphate de cuivre réagit de même, mais la double décomposition s'opère lentement.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 454. Septembre 1859.

Sur le bromure de chrome, par MM. WOEHLER et BAUCK (1).

Le bromure de chrome s'obtient en faisant passer au rouge du brome sec dans un tube renfermant des boulettes de charbon, d'oxyde de chrome et d'empois préalablement calcinées. Une partie du bromure se sublime au delà du mélange, une autre partie y reste contenue sous forme de lamelles cristallines.

Le bromure de chrome constitue des lamelles hexagonales noires d'un éclat demi-métallique; par transparence elles sont vert olive, et dans une certaine direction elles offrent une faible teinte rouge. Leur poussière est vert jaunâtre.

Chauffé à l'air, ce bromure se transforme en oxyde vert. Il est insoluble dans l'eau. Les alcalis l'attaquent plus facilement que le chlorure. L'hydrogène le réduit en bromure blanc à une température assez basse. M. Bauck a remarqué que le sesquichlorure violet tombe en déliquescence lorsqu'on le met en contact avec l'étain, en donnant une liqueur verte. Le sesquibromure présente une propriété analogue, due sans doute à une réduction partielle et à cette circonstance que le protobromure formé occasionne la dissolution du sesquibromure dans l'humidité atmosphérique.

L'analyse de M. Bauck s'accorde avec la formule Cr^2Br^3.

Sur les états isomériques de l'iodure de mercure, par M. H. SCHIFF (2).

D'après M. Reynoso (3), l'iodure de mercure en solution alcoolique, conservée pendant quelque temps, donnerait par l'eau un précipité d'iodure rouge et non pas d'iodure jaune.

Dans les essais qu'il a faits avec une solution préparée depuis quinze mois, M. Schiff a toujours obtenu un précipité d'iodure jaune.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 382. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 371. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

(3) *Comptes rendus*, T. XXXIX, p. 696.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE

Recherches chimiques sur le calcaire d'Avane, en Toscane, par **M. S. DE LUCA** (1).

La montagne d'Avane, près de Pise, est formée par deux couches de calcaire; la couche inférieure, qui est compacte et grise, possède la composition suivante :

Eau	1,85
Chaux	27,86
Magnésie	9,15
Acide carbonique	31,78
Matières argileuses	25,95
Oxydes et sulfures de fer	1,94
Matières bitumineuses	0,62
	99,15

Analyse de l'orthite d'Arendal, par **M. C. ZITTEL** (2).

Voici, d'après l'auteur, la composition de ce minéral :

Silice	32,70
Alumine	17,44
Protoxyde de fer	16,26
Peroxyde de manganèse	0,34
Protoxyde de cérium	3,92
Protoxydes de lanthane et de didyme	15,41
Chaux	11,24
Magnésie	0,90
Potasse	0,51
Soude	0,24
Eau	2,47
Acide carbonique	0,28
	101,71

Minerais de zinc sous forme oolithique, par **M. A. TERREIL** (3).

On a découvert dans une mine de calamine, en exploitation à Udias (Espagne), une certaine quantité d'un minerai de zinc sous forme ooli-

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 358. Septembre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 85. [Nouv. sér., T. XXXVI. Octobre 1859.

(3) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 553. Octobre 1859.

thique; il était renfermé dans une cavité formant géode; tous les grains qui composent ce minerai n'ont pas la même composition : les uns sont formés d'un carbonate de zinc basique hydraté, presque pur, et les autres d'un silicate hydraté du même métal.

La densité du carbonate est de 2,042.

Sa composition est la suivante :

Oxyde de zinc	68,65
Acide carbonique	13,17
Chaux	1,60
Alumine, oxyde de fer	0,80
Eau combinée	12,40
Eau hygrométrique (de 100° à 200°)	3,13
Matières organiques azotées	traces
	99,75

L'auteur en conclut que la formule de ce carbonate est :

$$(ZnO,HO)^2 + ZnO,CO^2.$$

La densité du silicate est = 2,762.

Sa composition est la suivante :

Oxyde de zinc	66,26
Silice	16,62
Acide carbonique	3,66
Chaux, alumine, oxyde de fer	0,45
Eau combinée	7,76
Eau hygrométrique (de 100° à 200°)	5,16
Matières organiques azotées	traces
	99,91

L'auteur attribue à ce corps la formule :

$$[ZnO,SiO^3,(ZnO,HO)^3]^2 + ZnO,CO^2.$$

CHIMIE ANALYTIQUE

Essais au chalumeau, par **M. R. BUNSEN** (1).

En surmontant la petite lampe à gaz connue sous le nom de bec de Bunsen d'une cheminée conique, et en réglant l'ouverture du robinet

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 257. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

de manière que le sommet de la partie obscure de la flamme où le gaz mélangé d'air ne brûle pas encore soit exactement au niveau de l'ouverture supérieure de la cheminée, on obtient une flamme très-constante, et très-chaude, qui peut être utilisée pour diverses réactions délicates de la voie sèche. Les essais se font dans la partie de la flamme qui est au niveau de l'orifice de la cheminée. Deux baguettes de verre coudées, glissant à frottement dans les douilles d'un petit support s'engagent par leur bras horizontal dans des tubes en verre terminés par des fils de platine sur lesquels on dispose les matières à essayer.

La lampe ainsi construite a été employée par M. Bunsen d'abord pour déterminer la volatilité relative de diverses substances. Ces déterminations ont été faites en fondant à l'extrémité du fil de platine une perle qu'on amène à avoir une dimension constante (1 millimètre dans son plus petit diamètre). La perle est ensuite exposée à la flamme, et le temps qui s'écoule jusqu'à sa complète volatilisation est mesuré au moyen d'une pendule ou d'un métronome.

En prenant comme unité le carbonate de soude, M. Bunsen exprime par les nombres suivants le degré de volatilité de quelques substances :

Sulfate de soude	0,77
Sulfate de lithine	0,89
Sulfate de potasse	1,21
Carbonate de soude	1,00
Carbonate de lithine	1,70
Carbonate de potasse	2,30
Chlorure de sodium	6,57
Chlorure de lithium	8,36
Chlorure de potassium	15,33
Acide borique	0,84
Borate de soude	1,02
Acide phosphorique	23,00
Phosphate bibasique de soude	0,12

La température de la flamme dans *le point de fusion* est estimée à 2300° environ.

On peut employer encore la même flamme pour reconnaître dans une substance donnée la présence de la potasse, de la soude et de la lithine, et même pour doser approximativement la soude en présence de la lithine et de la potasse.

Pour reconnaître la présence de la soude dans ses sels volatils, carbonate, sulfate, phosphate, etc., il suffit de fondre dans le bec de gaz une petite portion de la matière à examiner et d'éclairer avec la lumière de la perle un cristal de bichromate de potasse. Si la substance

contient de la soude, le cristal paraîtra parfaitement incolore et transparent.

On peut remplacer le bichromate de potasse par un carré de papier de 1 centimètre de côté environ, recouvert d'iodure de mercure. La flamme colorée par la soude fait paraître ce papier blanc avec une légère teinte jaune pâle. La potasse, la lithine et la chaux ne gênent pas cette réaction, qui est extrêmement sensible et peut déceler la présence de 0,0004 de milligramme de sel marin dans une gouttelette d'eau de 2 milligrammes, qu'on évapore au bout du fil de platine.

Les sels de potasse colorent la flamme en violet en l'absence de sels de soude. Lorsqu'il y a mélange de ces derniers, la potasse peut se reconnaître au moyen d'un verre coloré en bleu foncé par le cobalt, qui laisse voir la flamme due à la potasse avec une couleur violette ou rouge ponceau. Cet artifice a été indiqué par M. Cartmell (1). Il faut toutefois ne pas confondre la coloration violette due à la potasse avec celle qui peut provenir des substances qui rendent la flamme éclairante.

La lithine en présence de la potasse et de la soude se reconnaît aux modifications que subit la flamme, lorsqu'on la regarde par les parties d'épaisseur croissante d'un prisme de verre rempli d'une solution d'indigo (1 partie d'indigo, 8 d'acide sulfurique fumant, 1,500 à 2,000 parties d'eau). Les colorations dues aux chlorures de calcium et de sodium sont déjà arrêtées par une très-faible épaisseur; celle due au carbonate de potasse ou au chlorure de potassium persiste même à travers les couches les plus épaisses du liquide; celle due au carbonate de lithine ou au chlorure de lithium, d'abord cramoisie, s'affaiblit de plus en plus et se trouve interceptée bien avant qu'on arrive aux parties qui laissent encore passer la couleur due à la potasse.

Pour éviter les erreurs d'appréciation, on opère d'ordinaire par comparaison avec une petite quantité d'un sel pur de potasse ou de soude.

Ces réactions, qui ne sont applicables immédiatement qu'aux sels des alcalis volatils à 2300°, peuvent s'étendre beaucoup et s'appliquer en particulier aux silicates lorsqu'on fond la matière d'essai avec une petite portion de sulfate de chaux pur.

En se servant d'une espèce d'échelle de minéraux sodifères, on peut, par comparaison au moyen de la décoloration apparente de l'iodure de mercure, déterminer entre quels degrés de l'échelle se place un minéral donné en ce qui concerne la proportion de soude qu'il ren-

(1) *Philosophical Magazine*. Novembre 1858.

ferme. Nous ne pouvons entrer ici dans le détail de toutes les précautions à prendre pour arriver à un résultat exact : nous citerons seulement les noms des minéraux que M. Bunsen emploie comme termes de comparaison ; ce sont : le lapis-lazuli, la néphéline, l'albite, l'orthose, le feldspath vitreux, la labradorite, l'anorthite et l'amphigène.

Observations critiques sur l'emploi du permanganate de potasse dans l'analyse des composés de soufre, par **MM. FORDOS et GÉLIS** (1).

Le permanganate de potasse ne peut être employé pour doser le soufre dans les composés oxygénés formés par ce corps, parce que l'oxydation n'est jamais complète, du moins pour le dithionate de soude, l'hyposulfite de soude, le trithionate de potasse, l'acide sulfureux et le sulfite de soude, qui ont été seuls examinés.

Le dithionate de soude n'est nullement attaqué par cet oxydant.

L'hyposulfite de soude fournit de l'acide sulfurique et un autre acide de la série thionique; la perte de soufre varie de 2 à 8 %.

La décomposition du trithionate de potasse est incomplète à froid et à chaud.

Avec l'acide sulfureux libre, on obtient de l'acide sulfurique et de l'acide dithionique; si l'acide sulfureux est saturé, l'oxydation est presque complète. (Voir le mémoire de M. Buignet, p. 581.)

La fleur de soufre et le soufre ordinaire ne s'oxydent qu'avec une lenteur extrême au contact d'une solution bouillante de permanganate, et on ne peut éviter qu'une partie du soufre ne soit entraînée hors du vase avec la vapeur d'eau; le soufre à l'état de division extrême contenu dans la poudre de guerre s'attaque plus aisément, et la quantité de soufre entraînée à l'état de vapeur est insignifiante si l'opération est bien conduite.

Dissimulation de l'arsenic par la présence de l'hydrogène sulfuré dans l'appareil de Marsh, par **M. C. LEROY** (2).

On sait que l'arsenic n'est pas décelé par l'appareil de Marsh toutes les fois que ce corps s'y trouve à l'état de sulfure.

M. Leroy insiste sur la nécessité d'éviter la formation de l'acide sulf-

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. XXXIV, p. 113. Août 1859.
(2) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 469. Octobre 1859.

hydrique dans cet appareil, sans quoi on s'expose à perdre une partie ou même la totalité de l'arsenic.

Il conseille de remplacer la carbonisation par l'acide sulfurique, qui peut fournir de l'acide sulfureux ou des sulfures par une attaque à l'acide nitrique ou au nitrate de potasse.

Remarques au sujet de cette communication, par M. GAULTIER DE CLAUBRY (1).

L'auteur rappelle qu'il a donné la preuve, dans une discussion avec Orfila, qu'il n'existait pas d'acide sulfureux dans le produit de la carbonisation par l'acide sufurique; il ajoute, avec raison selon nous, que le procédé de destruction des matières organiques par l'acide nitrique est tout à fait abandonné et qu'il l'est à juste titre.

CHIMIE ORGANIQUE

Action des chlorures organiques sur le sulfhydrate et le sulfure potassiques, par MM. E. JACQUEMIN et VOSSELMANN (2).

On obtient par ce procédé les correspondants sulfurés des acides monohydratés. On a en effet :

$$C^{2n}H^{2n-1}O^2,Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 = KCl + \left.\begin{matrix}C^{2n}H^{2n-1}O^2\\H\end{matrix}\right\}S^2$$

ou encore :

$$2C^{n}H^{2n-1}O^2,Cl + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2 = 2KCl + \left.\begin{matrix}C^{2n}H^{2n-1}O^2\\C^{2n}C^{2n-1}O^2\end{matrix}\right\}S^2$$

Sulfhydrate d'acétyle.— Lorsqu'on amène goutte à goutte, par un tube effilé, du chlorure d'acétyle sur du sulfhydrate potassique placé dans une cornue munie de son récipient, la température s'élève et devient suffisante pour volatiliser une partie du chlorure. En cohobant et distillant à plusieurs reprises on finit par obtenir un liquide jaunâtre qui ne renferme plus que des traces de chlorure d'acétyle. En fractionnant les produits on obtient un liquide bouillant à 93°, présentant toutes les

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 541. Octobre 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 371. Septembre 1859.

propriétés du sulfhydrate d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}S^2$ (acide thiacétique de M. Kekulé).

Sulfure d'acétyle et de plomb (1). — Ce sel s'obtient en précipitant l'acétate de plomb par le produit brut de la préparation précédente.

Sulfure d'acétyle. — Ce composé se prépare en chauffant des équivalents égaux de sulfure potassique et de chlorure d'acétyle.

C'est un liquide incolore possédant une odeur d'ail, bouillant de 120 à 121°, insoluble dans l'eau d'abord, puis décomposé lentement par ce liquide en acide acétique et en sulfhydrate d'acétyle.

Note sur l'éther acétique chloré, par M. F. SCHILLERUP (2).

M. Schillerup, ayant fait agir le chlore sec à l'ombre, sur une très-grande quantité d'éther acétique, a obtenu un liquide distillant sans décomposition, mais qu'il lui a été impossible de séparer par distillation fractionnée en portions présentant un point d'ébullition constant.

L'hydrate de baryte décompose la partie passant entre 100 et 140°, et que l'auteur regarde comme un mélange des trois premiers produits de substitution de l'éther acétique; lorsqu'on distille il passe du chloroforme, de l'éther acétique, et le résidu renferme, outre le chlorure de barium, du formiate de baryte.

La partie passant entre 175 et 185° était un mélange de bichloracétal et de trichloracétal formé sans doute aux dépens de l'alcool qui pouvait être mélangé à l'éther acétique.

Action du chlorure de chaux sur quelques éthers composés, par M. SCHLAGDENHAUFFEN (3).

Les acétates d'éthyle et de méthyle, les tartrates d'éthyle et de méthyle, le formiate d'éthyle, le nitrite d'éthyle, les oxalates d'éthyle et de méthyle, le benzoate d'éthyle, sont attaqués par un mélange de chaux et de chlorure de chaux et fournissent du chloroforme.

(1) Ce corps est le thiacétate de plomb, le sulfure d'acétyle est l'acide thiacétique anhydre.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 129. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. XXXVI, p. 199. Septembre 1859.

Action de l'acide arsénieux sur l'alcool, par **M. H. SCHIFF** (1).

M. Schiff a reconnu que l'acide arsénieux dissous dans l'alcool à 80°, et maintenu pendant longtemps à une température de 60 à 70°, n'entre pas en combinaison avec l'alcool. L'acide biéthylarsénieux obtenu dans ces circonstances par M. F. d'Aucot était probablement un mélange d'arséniate et d'acétate d'éthyle.

Sur les mélanges de l'éther avec l'eau et avec l'alcool, par **M. H. SCHIFF** (2).

Une solution aqueuse d'éther saturée à 12° offre une densité de 0,983.

Les solutions alcooliques d'éther ont donné les chiffres suivants :

Alcool.	Densité.
0 %	0,729
10 —	0,737
30 —	0,756
40 —	0,765
60 —	0,779
70 —	0,786
90 —	0,801
100 —	0,809

A ces valeurs correspond la formule d'interpolation :

$$D = 0,729 + 0,000966p - 0,00000222p^2,$$

dans laquelle p représente le poids de l'alcool.

Sur la pyrocatéchine et sur l'érigénone, par **M. W. ULOTH** (3)

Les recherches de M. Eissfeldt (4) sur la gomme kino et sur certains autres tannins ont montré que probablement tous les tannins qui verdissent les sels de fer donnent, par la distillation sèche, de la pyrocatéchine $C^{12}H^6O^4$, tandis que l'acide gallique, dans les mêmes circonstances, fournit de l'acide pyrogallique $C^{12}H^6O^6$.

M. Uloth s'est proposé d'appuyer cette supposition sur quelques faits

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 370. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 373. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 215. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCII, p. 101.

nouveaux. Ayant soumis à la distillation sèche l'extrait aqueux du vaccinier myrtille (*Vaccinium Myrtillus*) très-riche en tannin, et ayant soigneusement condensé les produits dans trois récipients consécutifs, il a précipité le liquide distillé par l'acétate de plomb; ce précipité a été traité, après lavage, par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée, évaporée jusqu'à consistance nécessaire, s'est prise en une masse cristalline de pyrocatéchine, qu'on a purifiée en répétant les mêmes opérations et finalement en la sublimant.

On a traité de même l'herbe de la *Pyrola umbellata*, de la bruyère (*Callema vulgaris*), qui renferment du tannin verdissant les sels de fer, et celles de l'*Arctostaphylos uva ursi* (busserole), et du *Rhododendron ferrugineum*, qui renferment du tannin bleuissant les sels de fer. Les extraits des trois premières plantes ont donné de la pyrocatéchine; ceux des deux dernières n'ont fourni ni pyrocatéchine, ni acide pyrogallique, l'acide pyrogallique formé ayant été probablement décomposé pendant l'évaporation.

Toutes ces plantes ont donné un nouveau principe neutre cristallisé que l'auteur a appelé *éricinone*, d'après le nom de la famille des éricinées à laquelle ce principe paraît appartenir en particulier.

L'éricinone se trouve dans le liquide dont on a séparé la pyrocatéchine par l'acétate de plomb. Après avoir enlevé par l'hydrogène sulfuré l'excès de sel de plomb, filtré et évaporé la liqueur à siccité, on soumet le résidu à la distillation sèche, par petites portions, entre deux verres de montre. On obtient ainsi des cristaux aciculaires, qu'on fait recristalliser dans l'alcool et qu'on exprime entre des doubles de papier joseph, pour enlever les huiles empyreumatiques qui les souillent. Il est bon de les sublimer ensuite à plusieurs reprises.

L'éricinone ainsi obtenue est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; elle cristallise par évaporation lente en prismes quadrangulaires terminés par des pointements octaédriques. Sa solution n'agit pas sur les papiers réactifs, mais elle brunit à la longue et prend alors une réaction acide. Les cristaux mêmes se décomposent, surtout à la lumière, et prennent une couleur rougeâtre qui devient de plus en plus foncée.

La saveur de l'éricinone est d'abord douce, puis styptique. Elle fond à 167° et se prend par refroidissement en une masse cristalline; elle commence à se sublimer à une température bien inférieure à son point de fusion, et subit une légère décomposition lorsque la température s'élève.

Elle ne forme de combinaison avec aucun oxyde métallique, mais

réduit très-facilement les sels d'argent, d'or et de platine et la solution cupropotassique; les alcalis la brunissent avec absorption d'oxygène. L'acide azotique l'oxyde et la transforme en acide oxalique. L'acide chlorhydrique la dissout sans altération; par l'addition de chlorate de potasse à la solution chaude, on obtient des paillettes jaunes brillantes de chloranile ($C^{12}Cl^4O^4$).

D'après ses analyses, l'auteur assigne à l'éricinone la formule $C^{24}H^{12}O^9$ (1).

Le cachou, le bois jaune et d'autres tannins n'ont pas fourni la moindre trace de ce nouveau corps.

Peut-être sa formation est-elle due à la décomposition de l'*éricoline*, principe neutre dont M. Rochleder (2) a signalé la présence dans les plantes de la famille des éricinées.

Formation artificielle de l'acide tartrique, par **M. J. DE LIEBIG** (3).

Les chimistes ont accueilli avec un légitime intérêt l'observation de M. de Liebig concernant la formation artificielle de l'acide tartrique. Cet acide prend naissance par l'action de l'acide nitrique sur le sucre de lait et sur les gommes. Il est parfaitement identique avec l'acide tartrique du raisin, et est accompagné d'un second acide isomérique avec l'acide oxalhydrique de Guérin-Varry.

Sur la composition du sous-oxalate de bismuth, par **M. HEINTZ** (4).

M. Heintz a fait répéter par M. Kloss l'analyse du sous-oxalate de bismuth, auquel il avait assigné la formule $2(BiO^3,C^4O^6) + 3Aq$. Les nombres obtenus s'accordent avec cette dernière formule et non avec la formule de MM. Souchay et Lenssen (5), $BiO^3,C^4O^6 + 2aq$.

Le petit excès d'acide oxalique et la quantité d'eau quelquefois un peu faible qu'ont donnés les analyses, peuvent s'expliquer en admettant le mélange d'une petite quantité d'oxalate neutre, $2BiO^3,3C^4O^6 + 2HO$.

(1) La formule $C^{24}H^{12}O^9$ proposée par l'auteur exige C 63,16; H 5,26. Nous préférons la formule $C^{16}H^8O^6$ qui exige, comme la précédente, C 63,16; H 5,26, et qui par conséquent s'accorde comme celle-ci avec les analyses. A. W.

(2) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften*, T. IX, p. 286.

(3) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 341. Septembre 1859.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 205. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CV, p. 249.

Action de quelques combinaisons haloïdes diatomiques sur l'oxalate d'argent, par M. N. GOLOWKINSKY (1).

D'après des essais de M. Wicke, le chlorobenzol agit sur l'oxalate d'argent avec tant d'énergie que la matière organique est détruite. En modérant la réaction au moyen de l'huile de naphte, on remarque un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; il se produit en même temps de l'hydrure de benzoyle, en vertu de l'équation :

$$C^{14}H^6Cl^2 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 = C^{14}H^6O^2 + C^2O^2 + C^2O^4 + 2AgCl.$$

Traité de même par l'iodure d'éthylène, l'oxalate d'argent se décompose en donnant de l'éthylène et de l'acide carbonique.

$$C^4H^4I^2 + \left.\begin{matrix}C^4O^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^3 = C^4H^4 + 2C^2O^4 + 2AgI.$$

Le bromure d'amylène agit d'une manière analogue sur l'oxalate d'argent.

Nouvelles recherches sur l'acide lactique, par M. A. WURTZ (2).

Ces recherches ont été entreprises dans le but de démontrer la nature bibasique de l'acide lactique.

L'auteur a obtenu le lactate diéthylique (éther lactique bibasique) en faisant réagir sur l'éthylate de soude l'éther chlorolactique, composé qu'il avait obtenu antérieurement en traitant le chlorure de lactyle par l'alcool, et dont l'identité avec l'éther chloropropionique vient d'être démontrée par M. Ulrich (3).

La réaction s'accomplit de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^3$$

Éther chlorolactique. Éther lactique.

L'éther lactique constitue un liquide transparent mobile, doué d'une odeur agréable; il bout à 156°,5 sous la pression de 0m,757.

Sa densité à 0° est de 0,9203. Sa densité de vapeur a été trouvée par l'expérience = 5,052.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 252. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859. Et *Bulletin de la Société chimique*, p. 55, séance du 24 juin 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLVIII, p. 1092, Juin 1859. Et *Bulletin de la Société chimique*, p. 33, séance du 13 mai 1859.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 388.

Par l'action de l'ammoniaque en solution alcoolique sur l'éther lactique il se forme une substance cristallisée en belles lames brillantes, fusibles, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et que l'auteur envisage comme la lactaméthane

$$C^5H^{11}AzO^2 = \left.\begin{matrix}[C^3H^4O]''H^2Az\\ C^2H^3\end{matrix}\right\}O.$$

En faisant réagir l'éther chlorolactique sur une solution alcoolique de butyrate de potasse, on obtient un composé éthéré que l'on peut envisager comme l'éther lactobutyrique. Ce composé se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}[C^3H^4O]''\\ [C^2H^3]''\\ Cl\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}[C^4H^7O]'\\ K\end{matrix}\right\}O = ClK + \left.\begin{matrix}[C^3H^4O]''\\ [C^4H^7O]'\\ [C^2H^3]''\end{matrix}\right\}O^2.$$

Éther chlorolactique. Butyrate de potasse. Éther lactobutyrique.

L'éther lactobutyrique constitue un liquide oléagineux insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, doué d'une odeur rappelant celle de l'acide butyrique, d'une densité de 1,024 à 0°. Il bout à 208°. Sa densité de vapeur a été trouvée = 6,731.

L'auteur regarde l'acide lactobutyrique comme l'analogue des acides benzoglycolique et benzolactique de MM. Strecker et Socoloff.

Note préalable relative à l'action de l'acide azoteux sur l'acide phénylsulfamique, par **M. R. SCHMITT** (1).

D'après Laurent (2), l'acide nitrophénylsulfurique, traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, fournit de l'acide phénylsulfamique. M. Kolbe admet au contraire qu'il se produit dans ces circonstances un acide isomérique avec l'acide phénylsulfamique, et présentant avec ce dernier les mêmes relations que l'acide benzamique avec l'acide phénylcarbamique. M. Schmitt annonce que ses expériences donnent raison à M. Kolbe.

En étudiant l'action de l'acide azoteux sur l'acide phénylsulfamique en suspension dans l'alcool ou en solution aqueuse sursaturée, il a observé la formation d'une grande quantité d'aiguilles cristallisées. Ces aiguilles peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, présentent une composition qui répond à la formule $C^{12}H^4Az^2S^2O^6$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 118. [Nouv. sér., T. XXXVI.] Octobre 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XXXI, p. 537.

L'auteur regarde ce corps comme de l'acide phénylsulfurique dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes d'azote, et le désigne par suite sous le nom d'acide *diazophénylsulfurique* (1). On n'a pas pu obtenir des sels de cet acide. Il se décompose à 80° avec explosion. Sec, il détone aussi par le frottement. La solution aqueuse portée à 60° laisse dégager de l'azote et renferme ensuite un acide dont la formule est $C^{12}H^6S^2O^8$, et que l'auteur appelle acide *oxyphénylsulfurique*.

Le sel d'argent de cet acide $C^{12}H^5AgS^2O^8$ cristallise en petites aiguilles. Presque tous les autres sels sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Ces faits conduisent l'auteur à supposer que dans tous les cas où l'on fait agir l'acide azoteux sur un acide amidé, il se forme d'abord un acide diazoté qui se transforme ensuite en perdant deux atomes d'azote et en fixant deux molécules d'eau.

Ainsi, par exemple, entre l'acide acétamique (glycocolle) $C^4H^5AzO^4$ et l'acide oxyacétique (acide glycolique) $C^4H^4O^6$ se trouverait l'acide diazoacétique $C^4H^2Az^2O^4$. Entre l'acide propionamique (alanine) $C^6H^7AzO^4$ et l'acide oxypropionique (acide lactique) $C^6H^6O^6$ viendrait de même se placer l'acide diazopropionique $C^6H^4Az^2O^4$, etc.

Sur quelques dérivés de l'acide hippurique, par M. H. SCHWANERT (2).

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide hippurique. — Le perchlorure de phosphore n'agit sur l'acide hippurique qu'à l'aide d'une douce chaleur. La réaction est différente selon qu'on emploie pour un atome d'acide un ou deux atomes de perchlorure. Dans le premier cas, on n'obtient que de l'oxychlorure de phosphore, et un résidu brun soluble dans l'alcool et précipitable par l'eau sous forme d'une résine. L'ammoniaque dissout aussi ce résidu, et la solution ammoniacale est précipitée par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on emploie deux atomes de perchlorure, en ayant soin de n'opérer que sur de petites quantités à la fois (10 grammes d'acide hippurique), il passe à la distillation d'abord de l'oxychlorure de phosphore, puis un liquide épais dont les dernières parties cristallisent dans le col de la cornue; il reste dans la panse une masse carbonisée.

(1) Voir le mémoire de M. Griess, *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 337.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXII, p. 59. [Nouv. sér., T. XXXVI. Octobre 1859.

Le liquide huileux, redistillé plusieurs fois, a donné du chlorure de benzoyle et des cristaux semblables à ceux qui se sont sublimés à la première distillation, et dont la composition est exprimée par la formule :

$$C^{18}H^{6}ClAzO^{6}.$$

Chauffés avec de l'éther, ils ne se dissolvent qu'en très-petite partie et se transforment en une huile qui cristallise par le refroidissement en prismes quadrangulaires obliques. Ils fondent entre 40 et 50° et distillent sans altération à 220°. Ils sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. La stabilité de ce composé est remarquable; la plupart des réactifs sont sans action sur lui. La potasse en fusion le décompose avec dégagement d'ammoniaque et production de benzoate de potasse. Il absorbe l'acide chlorhydrique dans la proportion d'un équivalent, mais ne forme pas avec lui de combinaison stable. Sa solution alcoolique ne donne de précipités ni avec le chlorure de platine, ni avec le bichlorure de mercure, ni avec l'azotate d'argent.

En recueillant séparément les dernières portions qui distillent dans la purification du corps précédent, on obtient un autre produit cristallisé soluble dans l'éther et dont la formule est

$$C^{18}H^{5}Cl^{2}AzO^{2}.$$

Action de l'acide sulfurique anhydre sur l'acide hippurique. — Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre transforment l'acide hippurique en une masse jaune brun amorphe, très-soluble dans l'eau, et qui constitue l'acide *sulfohippurique.* L'analyse des sels de cet acide lui assigne la formule

$$C^{18}H^{9}AzS^{2}O^{12}.$$

Il est bibasique. Le sel neutre de baryte cristallise avec deux équivalents d'eau, qu'il perd à 100°.

Traité par l'acide azoteux, l'acide sulfohippurique donne de l'acide sulfobenzoïque, et probablement en même temps de l'acide glycolique.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitrohippurique. — L'acide nitrohippurique étant dissous dans du sulfhydrate d'ammoniaque concentré, on y a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on a évaporé, filtré, additionné d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique jusqu'à légère réaction acide et on a laissé cristalliser. Les cristaux purifiés par traitement au noir animal et par une nouvelle cristallisation dans l'alcool constituent l'*acide hippuramique* (amidohippurique) $C^{18}H^{10}Az^{2}O^{6}$. Ils retiennent d'une manière très-opiniâtre une certaine quantité d'eau, qu'ils ne perdent qu'entre 120 et 130°. Ils se décomposent à 150°. L'acide hippuramique est soluble dans en-

viron 365 parties d'eau à 20° et dans 1200 parties d'alcool absolu à 15°; insoluble dans l'éther, il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool bouillants, ainsi que dans les acides et dans les alcalis; ces derniers le colorent en brun. Chauffé à 150° dans un tube scellé, avec de la potasse caustique, il donne de l'ammoniaque et des produits bruns mal caractérisés.

Abandonné en solution dans de l'acide chlorhydrique concentré, il forme avec ce dernier des lamelles cristallisées brunes qui renferment la quantité de chlore correspondante à la formule

$$C^{18}H^{10}Az^2O^6,HCl.$$

Cependant il n'est pas certain que ce soit là la vraie composition du corps en question; car il perd continuellement de l'acide chlorhydrique par la simple exposition à l'air.

Étude sur la composition de quelques essences,
par **M. A. LALLEMAND** (1).

L'huile du *Dryobalanops camphora* est un mélange complexe analogue à la térébenthine des pins.

L'huile de camphre extraite du *Laurus camphora* est, comme Gerhardt l'a supposé, un mélange de camphre et d'hydrocarbure $C^{20}H^{16}$.

Les essences de romarin, d'aspic, de lavande constituent des mélanges semblables à l'huile de camphre.

Sur une nouvelle combinaison provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères renfermant de l'acide cyanhydrique, par **MM. TH. MUELLER et H. LIMPRICHT** (2).

On sait que, dans la préparation de l'hydrobenzamide, il est indispensable d'employer de l'essence d'amandes amères entièrement privée d'acide cyanhydrique. On peut purifier l'essence en la transformant en bisulfite de benzoylsodium, et en soumettant cette combinaison à une nouvelle cristallisation; on peut aussi se contenter de distiller l'essence et d'employer seulement les portions passant vers 184°.

La portion de l'essence qui ne passe point à cette température et qui reste dans la cornue, étant abandonnée à elle-même après addition d'ammoniaque, se transforme après huit jours en une masse rési-

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 357. Septembre 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 136. [Nouv. sér., T. XXXV.] Août 1859.

neuse entremêlée de beaucoup de petits cristaux. C'est un mélange très-complexe, qui a déjà été étudié par Laurent, et dont il a tiré plusieurs combinaisons qu'il a nommées azotide benzoylique, benzhydramide, azobenzoyle, etc. (1).

Lorsqu'on traite cette résine par l'éther, il reste de l'hydrobenzamide avec diverses autres substances, et il se dissout une substance précipitable par l'alcool en petits cristaux. Ceux-ci, recristallisés plusieurs fois dans l'alcool bouillant, n'ont pas présenté une composition tout à fait constante. Ils sont fusibles à 70°. Leur solution alcoolique chauffée avec de l'acide chlorhydrique laisse dégager de l'acide cyanhydrique. Avec l'azotate d'argent neutre, elle ne donne pas de précipité; mais après addition d'une petite quantité d'acide azotique, il se précipite du cyanure d'argent. Le tiers de l'azote renfermé dans la substance est ainsi éliminé à l'état de cyanogène.

Si l'on admet, en tenant compte de cette propriété, que le corps nouveau renferme trois atomes d'azote, sa formule probable devient $C^{68}H^{25}Az^3$.

On a fait remarquer que l'acide chlorhydrique décompose la solution alcoolique des cristaux avec dégagement d'acide cyanhydrique. Il se produit en même temps des aiguilles cristallines blanches qui, lavées à l'alcool absolu, présentent la composition exigée par la formule $C^{28}H^{16}Az^2,2HCl$. C'est le chlorhydrate d'une base nouvelle.

La solution aqueuse de ce chlorhydrate donne par la potasse la base libre, sous forme de cristaux foliacés ou d'une huile jaunâtre qui se concrète à la longue. Dissoute dans l'alcool bouillant, cette base se dépose, lorsqu'on ajoute de l'eau, en belles feuilles fusibles à 122° et partiellement volatiles sans décomposition.

Le sulfate de cette base forme des cristaux aciculaires qui ne perdent rien de leur poids quand on les sèche à 110°. Sa formule est

$$C^{28}H^{16}Az^2\ S^2H^2O^8.$$

On a obtenu aussi le sel de platine $C^{28}H^{16}Az^2,2HCl.2PtCl^2$.

La solution séparée des cristaux de chlorhydrate dont il a été question plus haut, traitée par l'ammoniaque ou par la potasse aqueuse, laisse précipiter un corps cristallin que les auteurs tiennent pour de l'amarine, et une matière huileuse en grande quantité.

(1) Ce corps paraît être celui décrit par Laurent et Gerhardt sous le nom d'hydrure de cyanobenzoyle α. (Laurent et Gerhardt, *Comptes rendus des travaux de chimie*, 1850, p. 113; Gerhardt, *Chimie organique*, T. III, p. 194.) Les divergences et l'excès de carbone des analyses de MM. Müller et Limpricht peuvent s'expliquer, comme ils l'ont fait remarquer eux-mêmes, par un mélange d'amarine. C. F.

Action du chlore sur l'hydrobenzamide, par M. TH. MUELLER (1).

L'hydrobenzamide absorbe le chlore sec en se transformant en un liquide visqueux qui a pour formule $C^{42}H^{18}Az^2Cl^2$. Ce liquide est décomposé par l'eau avec production d'une huile qui bout entre 180 et 190°. Exposée à l'air, cette huile se transforme en partie en acide benzoïque. Elle paraît renfermer en outre du benzonitrile. L'eau, séparée de cette huile, se charge d'acide chlorhydrique libre et de sel ammoniac; et tout le chlore du composé s'y retrouve en dissolution.

La décomposition du *chlorure d'hydrobenzamide* peut en conséquence s'exprimer par l'équation suivante :

$$C^{42}H^{18}Az^2Cl^2 + 4HO = \underset{\text{Ess. d'amandes amères.}}{2C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Benzonitrile.}}{C^{14}H^5Az} + AzH^4Cl + HCl.$$

La chaleur décompose le chlorure d'hydrobenzamide en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à une huile bouillant à 186°, plus pesante que l'eau; cette huile possède une odeur irritante analogue à celle du benzonitrile; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et lentement décomposable par l'eau. C'est de l'*hydrobenzamide chlorée* $C^{42}H^{17}ClAz^2$.

Ce corps, mêlé avec de l'acide azotique refroidi et abandonné pendant vingt-quatre heures, fournit une huile précipitable par l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui est un produit nitré de l'hydrobenzamide chlorée. Ce produit se décompose à l'air en se volatilisant en partie et en abandonnant des aiguilles cristallines blanches. Lorsqu'on mélange sa solution alcoolique avec trois fois son volume d'ammoniaque alcoolique, et qu'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, il se forme du benzonitrile et des cristaux jaunes de sulfobenzamide. Cette réaction peut s'exprimer ainsi :

$$\underset{\text{Chlorhydrobenzamide nitrée.}}{C^{42}H^{16}Cl(AzO^4)Az^2} + 6HS = \underset{\text{Sulfobenzamide.}}{C^{14}H^7AzS^2} + \underset{\text{Benzonitrile.}}{2C^{14}H^5Az} + 4HO + HCl + 4S.$$

Sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, l'hydrobenzamide chlorée subit une métamorphose plus complète et donne du benzonitrile nitré (nitrobenzonitrile), qui se présente en aiguilles blanches solubles dans l'alcool, dans l'eau chaude, et dans l'éther froid; ces aiguilles sont peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'eau froide, et fusibles à 100°.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 144. [Nouv. sér., T. XXV.] Août 1859.

Lorsqu'on chauffe le chlorure d'hydrobenzamide à 220°, il reste, après volatilisation de l'hydrobenzamide chlorée, un corps solide à froid qui abandonne à l'eau bouillante une substance se déposant par le refroidissement en une poudre blanche. Recristallisée dans l'alcool bouillant, après lavage à l'éther, cette poudre a donné des cristaux grenus dont l'analyse a conduit à la formule :

$$C^{56}H^{23}ClAz^2,HCl.$$

Lorsque cette substance cristallise dans l'eau, elle fixe deux atomes d'eau qui se dégagent à 100° Dans la solution aqueuse, la moitié du chlore est précipitée par les sels d'argent. Traitée par l'ammoniaque ou par la potasse, cette solution donne un précipité blanc floconneux, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles rayonnées et dont la composition conduit à la formule $C^{56}H^{24}Az^2$ (1).

Ce qui refuse de se dissoudre lorsqu'on traite par l'eau bouillante le corps obtenu par l'action de la chaleur sur le chlorure d'hydrobenzamide, est repris par l'éther. On obtient ainsi une solution éthérée et un nouveau résidu. La solution éthérée fournit des cristaux insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, inattaquables par l'acide chlorhydrique, et volatils sans décomposition à 300°. D'après l'analyse, leur formule se rapprocherait de $C^{56}H^{21}Az^3$.

Enfin le résidu du traitement précédent repris par l'alcool donne des cristaux insolubles dans l'eau et dans l'éther, facilement solubles dans l'alcool chaud, auxquels l'analyse assigne la formule $C^{46}H^{23}Az^3,HCl$.

Desséché sur l'acide sulfurique, ce corps renferme encore quatre atomes d'eau, qu'il perd à 100°.

On a préparé avec ce chlorhydrate le sel de platine $C^{46}H^{23}Az^3,HCl,PtCl^2$.

Par l'ammoniaque on peut isoler la base, qui est insoluble dans l'eau et qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et laisse à l'évaporation un sel basique $2(C^{46}H^{23}Az^3),HCl + 4HO$.

Action de l'éther sur le chlorure d'hydrobenzamide. — L'éther anhydre décompose le chlorure d'hydrobenzamide, avec dépôt de sel ammoniac. A l'évaporation, l'éther employé abandonne une huile bouillant entre 170 et 195°, qui se partage en essence d'amandes amères, en benzonitrile et en un corps chloré, $C^{42}H^{17}ClAz^2$, isomère de l'hydrobenzamide chlorée, mais se distinguant de cette dernière substance

(1) L'auteur n'explique point comment il se fait que la base chlorée du chlorhydrate perd son chlore par l'action de la potasse ou de l'ammoniaque, pour se transformer dans la base normale.

par cette circonstance qu'il se décompose rapidement en présence de l'eau, avec formation d'hydrure de benzoyle et de benzonitrile.

Réactions de la teinture de gaïac, par M. H. SCHIFF (1).

Lorsqu'on ajoute de l'iode à de la teinture de gaïac, on n'observe pas en général de coloration, ou tout au plus une coloration vert sale. Ce n'est que par l'addition d'eau que la liqueur bleuit. Les sels neutres ne gênent pas cette réaction, mais une goutte d'acide suffit pour l'empêcher.

De la teinture de gaïac bleuie par le perchlorure de fer se colore en violet par l'hyposulfite de soude, mais cette couleur disparaît rapidement et laisse une liqueur limpide. La solution qu'on obtient en faisant digérer de l'acide sulfureux avec du zinc décolore aussi la teinture de gaïac bleuie par le perchlorure de fer, mais sans coloration violette préalable.

La teinture de gaïac peut être employée pour déceler la présence de l'acide azotique dans l'acide sulfurique. Il suffit pour cela de chauffer l'acide à essayer dans un tube avec un peu de limaille en fer, et de faire passer les gaz qui se dégagent dans de la teinture de gaïac. Celle-ci bleuit immédiatement si les gaz renferment de l'acide hypoazotique.

La résine de gaïac se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en rouge. L'eau précipite la solution en violet.

Action de la chaux sur le tissu utriculaire des végétaux, par M. E. FREMY (2).

L'auteur revient sur l'étude d'un acide soluble dans l'eau obtenu en soumettant à l'action de la chaux les membranes qui existent dans les fruits et dans les racines, acide qu'il avait nommé *acide cellulique* (3).

Toutes les membranes utriculaires des végétaux ne produisent pas de sel soluble quand on les traite par la chaux; cette propriété n'appartient qu'à celles qui contiennent de la pectose.

Lorsque les membranes végétales ont été soumises à l'action des acides ou à celle des alcalis, et qu'elles ont produit ainsi soit de la pec-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 372. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

(2) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 563. Octobre 1859.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 270.

tine, soit de l'acide pectique, elles ont perdu la faculté d'engendrer le sel de chaux soluble.

On prépare ce sel en abondance au moyen des pulpes de betteraves. Les pulpes sont lavées à l'eau distillée et traitées pendant une heure par un lait de chaux bouillant; la masse est soumise ensuite à la presse; les eaux sont évaporées à consistance de sirop et mélangées avec de l'alcool qui précipite le sel de chaux; ce dernier corps est décomposé par l'acide oxalique; l'acide brut ainsi obtenu est saturé par l'ammoniaque; le sel ammoniacal est soumis d'abord à l'action de l'acétate neutre de plomb, qui précipite des traces de matière colorante, d'acide phosphorique, etc. La liqueur filtrée est rendue ammoniacale; il se fait un précipité blanc qui, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne l'acide à l'état de pureté.

L'analyse de cet acide, l'étude de ses propriétés montrent qu'il n'est autre que l'acide *métapectique*, dernier terme de la série des corps gélatineux des végétaux et dont la formule est :

$$C^8H^5O^7,2HO.$$

L'action de la chaux sur la pectose permet donc de préparer de grandes quantités de cet acide, qu'on n'obtenait jusqu'à ce jour qu'avec peine et en petites proportions par l'action de la chaux sur la pectine et sur l'acide pectique.

Il était naturel de penser que la disparition des principes gélatineux dans les tissus végétaux était due à la transformation de la pectose en métapectate et que ces sels se retrouveraient en quantité notable dans les sucs végétaux; l'analyse immédiate est venue confirmer cette prévision, car on a constaté la présence des métapectates dans tous les liquides qui se trouvent en rapport avec les tissus contenant de la pectose.

En résumé, cet acide se trouve dans le suc de presque tous les végétaux; il dérive de la pectose comme l'acide lactique dérive des sucres; on peut le reproduire à volonté en modifiant les composés pectiques par l'action des ferments, par l'eau bouillante, par l'influence des acides et par celle des bases.

Sur la gélose et les nids de salangane, par M. PAYEN (1).

On rencontre dans une plante marine, connue sous les noms d'*algue de Java. Gelidium corneum*, une substance gélatineuse qui constitue aussi presque en totalité la matière commerciale nommée *mousse de Chine*: M. Payen lui donne le nom de *gélose*.

Pour la retirer du *Gelidium corneum*, on commence par la débarrasser de plusieurs substances étrangères par des traitements à l'acide acétique ou à l'acide chlorhydrique faible, à l'eau, à l'ammoniaque diluée (à 0,03) et par d'abondants lavages, et on épuise le résidu avec de l'eau bouillante, qui en extrait 58 % de gélose.

La gélose est un principe immédiat insoluble dans les solutions alcalines de soude, de potasse d'ammoniaque, comme dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus.

Elle se dissout lentement dans une très-petite quantité des acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, se colore en brun sous leur influence, et forme avec l'un et l'autre un composé brun qui se prend en masse par degrés, résiste aux lavages à l'eau froide et chaude et même aux solutions alcalines caustiques.

Sa propriété la plus remarquable est de donner à chaud une solution qui se prend en gelée incolore et diaphane par refroidissement, donnant ainsi une consistance gélatineuse à 500 fois environ son poids d'eau pure ou formant, à poids égal, 10 fois plus de gelée que la meilleure gélatine animale.

Son analyse élémentaire a fourni en moyenne :

Carbone	42,77
Hydrogène	5,77
Oxygène	51,46
	100,00

Il n'a pas été possible de l'engager dans une combinaison définie.

Cette matière offre un intérêt évident au point de vue économique, car pour produire des gelées d'une égale consistance, il suffirait d'employer la dixième partie de ce qui est nécessaire lorsqu'on fait usage de la colle de poisson, et elle n'est sujette ni à l'odeur de ce dernier produit ni à l'odeur plus ou moins putride que contracte souvent la gélatine par sa facile altération spontanée.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 521. Octobre 1859.

L'algue connue sous le nom de *Plocaria lichenoïdes* renferme de la gélose.

La substance agglutinative et alimentaire des nids de salangane formant parfois la totalité de ces nids est très-différente de la gélose; c'est une sécrétion particulière azotée, analogue au mucus des animaux, admettant comme celui-ci le soufre dans sa composition intime, dépourvue de toute organisation, se gonflant dans l'eau froide et beaucoup dans l'eau bouillante, qui peut en dissoudre la plus grande partie; cette substance est d'ailleurs incapable de produire une solution coagulable par le refroidissement.

M. Payen propose de donner à cette matière le nom de *cubilose*, indiquant la destination et l'état naturel de cette sécrétion animale. Une distinction profonde existe entre cette substance amorphe et les algues, qui sont caractérisées non moins par leur organisation que par leur composition immédiate complexe, comprenant diverses matières azotées, non azotées, grasses et salines des végétaux.

CHIMIE ANIMALE

Sur la xanthine, par M. G. STAEDELER (1).

M. Städeler a repris l'étude des propriétés de la xanthine, pour pouvoir les comparer avec plus de certitude avec celles du corps analogue qu'il a extraits de divers organes, et qui se trouve dans le précipité produit par le sous-acétate de plomb, dans les liqueurs préalablement précipitées par l'acétate neutre (2), et avec celles de la *guanoxanthine*. M. Städeler appelle ainsi le corps obtenu par M. Strecker (3) en oxydant la guanine par l'acide azotique et en traitant par des agents réducteurs le résidu jaune de l'évaporation de la liqueur acide.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 28. [Nouv. sér., T. XXXV.] Juillet 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CIX, p. 299 et 304. — *Erdmann's Journal für praktische Chemie*, T. LXXIII, p. 52.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CVIII, p. 141. *Répertoire de Chimie pure*, T. I, p. 276.

L'auteur a eu à sa disposition une partie du calcul de M. Langenbeck, dont une autre portion avait servi déjà au travail de MM. Liebig et Wöhler (1). Le calcul pulvérisé, dissous à chaud dans une solution d'ammoniaque à 10 %, fut abandonné pendant une nuit dans un vase fermé. Il se forma un abondant précipité blanc, qui fut lavé à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque étendue. Ce précipité se présentait au microscope sous forme de petites aiguilles souvent réunies en étoiles, et était soluble dans l'eau. La solution aqueuse, traitée par l'acide acétique, donna un précipité floconneux de xanthine, qui se déposa bientôt sous forme d'une poudre lourde. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur ammoniacale séparée du précipité primitif, il se produisit aussi un précipité de xanthine mélangée de carbonate d'ammoniaque. Ce précipité a été purifié par dissolution dans de l'eau chaude un peu ammoniacale, et précipitation par l'acide acétique.

Enfin les eaux mères fournirent une dernière portion du corps.

Les deux premières portions, purifiées de nouveau par dissolution et précipitation, fournirent de la xanthine pure, blanche, avec une légère teinte jaunâtre, et formant après la dessiccation des croûtes très-friables composées de petits grains et de petites sphères microscopiques. Séchée à 100°, la xanthine a donné à l'analyse des chiffres s'accordant parfaitement avec la formule de MM. Liebig et Wöhler, $C^{10}H^4Az^4O^4$.

Chauffée doucement dans un tube, elle décrépite en abandonnant un peu d'eau; la masse devient grise, et répand une odeur de cheveux brûlés; ensuite il se sublime une matière jaune, quelques gouttelettes de liquide et des cristaux incolores et peu nets, en même temps qu'il se dégage du cyanhydrate d'ammoniaque.

La xanthine est très-peu soluble; elle se dissout dans 1,200 parties d'eau bouillante, et dans 14,000 parties d'eau froide.

L'acétate neutre de plomb ne la précipite pas; le sous-acétate trouble la liqueur, et après quelque temps il se forme un dépôt renfermant de la xanthine. L'azotate d'argent produit un léger précipité floconneux; le bichlorure de mercure donne lieu à un trouble, qui se réunit peu à peu en un précipité floconneux.

La xanthine se dissout à chaud dans l'acide azotique de 1,3 de densité, sans dégagement de gaz, comme la guanoxanthine. Il se sépare, par le refroidissement, une poudre lourde formée de petites boules

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXVI, p. 310.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ADDITION A LA SÉANCE DU 17 AOUT 1859.

Présidence de M. Pasteur.

Conformément aux nouveaux statuts, la Société procède à la nomination des membres du bureau et du conseil.

Sont nommés :

Membres du Bureau.

Président.....	M. J. DUMAS.
Vice-Présidents...	MM. PASTEUR, A. CAHOURS, Paul THÉNARD, BERTHELOT.
Secrétaires.....	Ad. WURTZ, Félix LE BLANC.
Vice-Secrétaires..	Jules BOUIS, Ch. FRIEDEL,
Trésorier.....	S. CLOEZ.
Archiviste.....	Ad. PERROT.

Membres résidents du conseil.

MM. BARRAL.
BARRESWIL.
BOUDET (Félix).
CARON.
DEBRAY.
DEVILLE (H. Sainte-Claire).
GIRARD (Aimé).
REGNAULD (Jules).
RICHE (Alfred).
ROUSSIN.
SÉNARMONT (Hureau DE).
TROOST.

Membres non résidents du conseil.

MM. Kuhlmann, à Lille.
Malaguti, à Rennes.
P. A. Favre, à Marseille.
Dessaignes, à Vendôme.

M. Wurtz communique le travail suivant, au nom de M. Scheurer-Kestner, membre de la Société :

Sur l'oxydation de quelques sels de protoxyde de fer et sur la production d'acétonitrates de fer, par **M. SCHEURER-KESTNER.**

On prépare souvent certains sels de peroxyde de fer en oxydant un mélange en proportions convenables de sel de protoxyde et d'acide. C'est ainsi qu'il est facile d'obtenir le sulfate ferrique et le perchlorure en oxydant par l'acide azotique les sels ferreux correspondants additionnés des quantités nécessaires d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'acétate ferreux additionné d'un excès d'acide acétique et porté à l'ébullition, l'oxydation se fait très-rapidement, et on obtient une dissolution limpide colorée en rouge foncé. Mais dans ce cas, la quantité d'acide azotique qu'il a fallu ajouter pour que la réaction soit complète, dépasse de beaucoup celle indiquée par l'équation :

$$2(FeO,C^4H^3O^3) + C^4H^3O^3 + NO^5 = Fe^2O^3,3C^4H^3O^3 + NO^2,$$

et on reconnaît que l'oxydation n'est achevée que lorsque le second équivalent d'acide azotique a été ajouté.

Quand on a employé des liqueurs suffisamment concentrées, le vase dans lequel on a opéré se tapisse, pendant le refroidissement, de belles aiguilles d'un rouge de sang; les cristaux séparés de l'eau mère sont lavés à l'éther et redissous à saturation dans de l'eau chauffée à 100°. Cette dissolution, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, fournit les mêmes aiguilles rouges, qui, lavées à l'éther et desséchées sous une cloche avec de l'acide sulfurique, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	1,489	de matière ont produit	0,413	d'oxyde de fer.
II.	1,475	— —	0,405	—
III.	0,699	— —	0,278	d'eau et 0,428 d'acide carbon.
IV.	0,574	— —	0,232	d'eau et 0,350 d'acide carbon.
V.	1,148	— —	46cc,35	d'azote à 18°1 et 730,8 millimètres de mercure.

Ces nombres conduisent à la formule :

$$Fe^2O^3,NO^5,2C^4H^3O^3,6HO.$$

	I.	II.	Calcul.
Fe^2O^3	27,73	27,45	27,59
C^8	16,68	16,60	16,55
H^{12}	4,45	4,48	4,33
N	4,99	»	4,95

Ce sel, en dissolution dans l'eau, se décompose à l'ébullition. Il se dégage un mélange d'acide azotique et d'acide acétique, et il se précipite de l'oxyde de fer pur. L'addition d'un excès d'acide acétique retarde cette décomposition, et on peut alors concentrer les liqueurs à une douce chaleur pour les faire cristalliser.

Le même sel peut aussi être obtenu par l'action directe de l'acide acétique sur l'azotate de fer basique soluble dans l'eau Fe^2O^3,NO^5; il faut mélanger à cet effet le sel basique et l'acide acétique et laisser reposer le mélange pendant quelques jours à une chaleur tempérée; en ajoutant alors un excès d'acide acétique, on peut évaporer la liqueur pour obtenir les cristaux.

Si au contraire on chauffe immédiatement après l'addition de l'acide acétique, l'azotate basique se décompose; il semble, d'après cela, que la combinaison ne s'opère que peu à peu. En soumettant le mélange pendant quelque temps à la température de 100° dans un tube scellé, le sel se décompose à la manière des azotates de fer basiques, en produisant une dissolution limpide par transparence et trouble par réflexion.

Enfin, en ajoutant au sel précédent encore un équivalent d'acide azotique, il se forme une nouvelle cristallisation différente de la première, en ce que les cristaux sont grenus et beaucoup plus foncés. Ils ont donné à l'analyse les nombres suivants, qui ne permettent pas d'établir une formule rationnelle :

Fe^2O^3	32,47	32,51
C	29,23	20,31
H	4,26	4,30

En ajoutant un équivalent d'acide azotique au sel précédent, j'ai cherché à remplacer un équivalent d'acide acétique, afin d'obtenir le sel ayant pour composition :

$$Fe^2O^3,2NO^5,C^4H^3O^3.$$

J'ai obtenu ce sel en faisant agir l'acide acétique sur l'azotate basique soluble $Fe^2O^3,2NO^5$. La combinaison est bien plus prompte que pour l'azotate tribasique, et on obtient de petits prismes, dont un

grand nombre sont disposés en croix. Dans une première analyse, j'ai trouvé 25,30 d'oxyde de fer et 7,50 de carbone. Ces nombres conduisent à la composition suivante :

$$Fe^2O^3,2NO^5,C^4H^3O^3,8HO,$$

qui a besoin d'être établie par d'autres analyses.

Enfin le chlorure ferreux cristallisé, dissous dans l'acide acétique et oxydé par l'acide azotique, fournit des cristaux d'un rouge jaunâtre contenant 14,55 % de chlore et 32,31 d'oxyde de fer. On voit par ces nombres qu'outre le sel composé il se forme du perchlorure de fer qui reste dans l'eau mère; car dans les cristaux obtenus il n'entre pour deux équivalents de fer qu'un équivalent de chlore. La réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$4(FeCl) + C^4H^3O^3 + 2NO^5 = (Fe^2O^3,NO^5,C^4H^3O^3,HCl) + Fe^2Cl^3 + NO^2.$$

PARIS, TYP. DE PILLET FILS AINÉ, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5.

ciliées. La solution azotique étendue donne, avec l'azotate d'argent, un précipité gélatineux qui se dissout à chaud, et reparaît par le refroidissement. Les azotates de protoxyde et de deutoxyde de mercure produisent de semblables précipités, mais moins solubles.

La xanthine se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré chaud. Quand la solution se refroidit, il s'y dépose des grains lourds, qui se présentent au microscope comme des octaèdres à base carrée, avec troncature des angles latéraux.

D'après toutes ces propriétés, on serait tenté de regarder la guanoxanthine comme identique avec la xanthine; cependant la différence de solubilité (la guanoxanthine se dissout dans 723 parties d'eau bouillante et dans 1950 parties d'eau froide) ne permet pas de les confondre, mais seulement de les considérer comme des corps isomères très-voisins l'un de l'autre, et se trouvant à peu près dans le même rapport que l'acide fumarique avec l'acide parafumarique.

Présence de l'urée dans le chyle et dans la lymphe, par M. AD. WURTZ (1).

Ayant eu à sa disposition une quantité notable de chyle provenant d'un taureau nourri à la viande, l'auteur a pu constater dans ce liquide la présence de l'urée, qui a été isolée sous forme de cristaux et transformée partiellement en nitrate.

Ayant étendu ses recherches, M. Wurtz a trouvé de petites quantités d'urée dans le chyle et dans la lymphe du chien, du taureau, de la vache, du bélier, du mouton et du cheval.

Analyse d'une urine de tortue (testudo tabulata), par M. H. SCHIFF (2).

Cette urine, retirée de la vessie quelques jours après la mort de l'animal, était neutre et renfermait un dépôt abondant mélangé de mucosités. Ce dépôt renfermait peu d'urate de soude, mais peut-être beaucoup d'urate de chaux; calciné, il a laissé beaucoup de carbonate de chaux.

(1) *Comptes rendus*, T. XLIX, p. 52. Juillet 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXI, p. 368. [Nouv. sér., T. XXXV.] Septembre 1859.

On a trouvé dans l'urine de tortue 1,53 % d'urée, de l'acide hippurique, de l'acide urique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, des traces d'acide phosphorique, de la chaux, de la magnésie et des alcalis.

La densité de l'urine filtrée était de 1,009-1,010.

FIN DU TOME PREMIER.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A

ANDREWS (Th.) et TAIT (P. G.) Ozone, 477.
ANTHON (E. F.). Pouvoir rotatoire des matériaux de la bile, 316. — Sucre d'amidon, 468.
ATKINSON. Monoacétate de glycol et préparation du glycol, 340.

B

BAEYER. Arséméthyles, 97.
BALLIK. Action de l'acide tartrique sur le chlorure d'acétyle, 69.
BARBET. Moyen de distinguer l'acide citrique de l'acide malique, 458.
BARTH (L.). Acide campholique, 104.
BAUCK et WOEHLER. *Voyez* WOEHLER.
BAUDRIMONT (A.). Classification des éléments chimiques, 286.
BAUP (Sam.). Fluorures argentico-alcalins, 84.
BAUR (A.) Préparation du monosulfure de potassium, 162.
BEAUVALLET. Présence du vanadium dans l'argile de Chantilly, 535.
BÉCHAMP (A.). Action de l'eau sur le sucre de canne, 68.—Action des bases sur les sels des principaux acides, 486.
BÉCHAMP et SAINT-PIERRE. Réduction de la nitrobenzine par l'éthylate de soude. 193.
BEILSTEIN (F.). Isomérie des combinaisons organiques, 505. — Transformation de l'acétal en aldéhyde, 506. — Murexide, 70. — Action de l'alcoolate de soude sur différents éthers et sur l'acide carbonique, 377.
BEILSTEIN et GEUTHER. Amidure de sodium, 163.
BERGEMANN (C.). Phosphates de cuivre, 19. — Syénite zirconienne, 129. — Minéraux nickelifères, 171. — Krantzite, 299.
BERNARD (Cl.). Emploi de l'oxyde de carbone pour doser l'oxygène du sang, 80. — Matière glycogène dans le placenta, 235.
BERTHELOT (Marcellin). Synthèse des hydrogènes carbonés, 24. — Melezitoze, 42. — Alcools nouveaux, 63, 461. — Série camphénique, 64. — Transformation de la tunicine et de la chitine en sucre, 69. — Nouvelles remarques sur le soufre, 211. — Action de la chaleur sur les divers états du soufre, 287. — Remarques sur la fermentation alcoolique, 356. — Nouvelles recherches sur les corps analogues au sucre de canne, 389. — Action des alcalis hydratés sur les éthers nitriques, 559.
BERTHELOT (M.) et DE LUCA. Sucre formé par la matière glycogène, 569.
BLEEKRODE (S.) Minerai de platine de Goenoeng Lawak (Bornéo), 374.
BLEY. Coumarine, 151.
BLUM (R.). Pseudomorphoses d'oligoclase et de néphéline, 130.
BOEDEKER (C.). Equivalents de l'albumine et de la syntonine, 524.
BOETTGER (R.). Action de quelques gaz sur le chlorure de palladium, 402. — Transformation du ferrocyanure de potassium en ferricyanure, 411.—Action du gaz de l'éclairage sur certaines solutions salines, 412. — Essence de girofle, 422. — Préparation du peroxyde de plomb, 367.—Substance métallique obtenue par l'électrolyse du chlorure d'antimoine, 56.
BORODINE (A.). Action de l'iodure d'éthyle sur la benzoïlanilide, 564. — Hydrobenzamide et amarine, 441.
BOUTLEROW (A.). Dioxyméthylène, 507.— Iodure de méthylène, 34.
BRIEGLEB (H.). Appareil pour la préparation de l'acide fluorhydrique, 581.
BRODIE (B. C.). Peroxydes des radicaux d'acides, 225. — Poids atomique du graphite, 528.
BRUECKE. Matières colorantes de la bile, 475.—Sucre dans l'urine normale, 47.
BRUNNER (C.). Calcination des précipités, 406.—Dissolution du soufre dans l'ammoniaque, 237.—Préparation du molybdate d'ammoniaque, 246.—Préparation du noir de platine, 294. — Séparation du zinc et du nickel, 255.
BRUSH (G. J.). Chalcodite, 91. — Notices minéralogiques, 371.
BUCKTON (G. B.). Identité des acides anchoïque et lépargylique, 104. — Radicaux organométalliques, 134, 459.
BUNSEN (R.). Essais au chalumeau, 585.
BUIGNET (H.). Emploi de l'acide sulfureux et des sulfites comme moyen de réduire les sels ferriques, 581. — Action du permanganate de potasse sur l'acide sulfureux, 581.—Cyanure dou-

ble de potassium et de cuivre, 489.— Examen chimique de la fraise, 568.
BUCHERER (F.). Recherche des nitrates dans des liqueurs étendues, 374.

C

CAHOURS (A.). Acides amidés, 29.—Radicaux alcooliques, 414.— Radicaux organométalliques, 499.
CALLMANN (Hermann). Valérianate d'atropine, 78.
CALVERT (C.) et DAVIES (E.). Préparation de l'acide hypochlorique, 317.
CAREY-LEA. Acide picrique et picrates, 227
CANNIZARO (St.). Théorie d'Ampère et d'Avogadro appliquée à la chimie minérale, 201.
CARIUS (L.). Chlorures de soufre, 11. — Chlorures de soufre et dérivés, 576.
CARIUS (L.) et FRIES (E.) Action des chlorures de soufre sur l'alcool amylique, 220.
CARON (H.). Réduction des chlorures de barium, de strontium et de calcium ; alliages de ces métaux, 448.
CARON (H.) et SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H). *Voyez* DEVILLE.
CARTER (T. A.). Amidon dans l'organisme animal, 475.
CHANCEL (G.) et MOITESSIER. Aérolithe de Montrejeau, 251, 295.
CHEVREUL (E.). Décomposition de l'oxalate de chaux par l'azotate d'argent, 345. — Analyse immédiate et analyse minérale, 200. — Propriétés nouvelles de l'oxalate de chaux, 376.
CLAUS (H.). Bichlorure d'iridium, 86.
CLEMM (A.). Acide quinique, 471.
CLERMONT (Ph. de). Production de l'éthylamine, 274.
CLOEZ (S.). Divers états du soufre, 210. —Produits de l'action du chlore et du brome sur l'esprit de bois, 303.
CLOEZ et GUIGNET. Transformation de l'azote des matières organiques azotées en acide azotique, 134.
CORENWINDER. Assimilation du carbone par les végétaux, 79.
COUPER. Théorie chimique, 49.

D

DAMOUR. Aérolithe de Montrejeau, 493.
DAVIES et CALVERT. *Voyez* CALVERT.
DAVY (William). Présence de l'arsenic dans quelques engrais, 522.
DEBRAY. Production artificielle de l'azurite, 549.
DEBRAY et SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H). *Voyez* DEVILLE.
DEBUS (H.). Action de l'hydrate de potasse sur le glycérate de potasse, 346. —Glyoxal, glycosine, glyoxaline, 74. — Oxydation du glycol et sels de l'acide glyoxylique, 508.
DESPLATS. Combinaisons des alcools polyatomiques avec les acides bibasiques, 565.
DESPRETZ (C.). Expériences sur quelques métaux et sur quelques gaz, 157.
DESSAIGNES. Acide malonique, 36.
DEVILLE (Ch. Ste-Claire) et GRANDEAU (L.). Analyse de l'air, 494.
DEVILLE (H. Sainte-Claire). Nouveau minerai de vanadium, 535.
DEVILLE (H. Sainte-Claire) et CARON (H.). Production artificielle de minéraux cristallisés, 16. — Apatite, wagnérite et espèces artificielles de phosphates métalliques, 170.
DEVILLE (H. Sainte-Claire) et DEBRAY. Métallurgie et docimasie du platine, 325. — Du platine et des métaux qui l'accompagnent, 587.
DEVILLE (H. Ste-Claire) et TROOST (L.). Densités de vapeurs à des températures très-élevées, 525.
DEVILLE (H. Ste-Claire) et WOEHLER (F.). Azoture de silicium, 398.
DIETRICH (Th.). Action de l'eau, de l'acide carbonique, etc., sur les roches, 88.
DUCLOS (L.). Alcool crésylique, 338.
DUMAS (J.). Equivalents, 6.—Equivalents des corps simples, 197, 281.
DUPPA et PERKIN. *Voyez* PERKIN.
DUROCHER et MALAGUTI. *Voyez* MALAGUTI.
DUERRE. Ostéolithe, 128.

E

EICHHORN (H.). Action de solutions salines étendues sur les silicates, 127.
ENGELHARDT (A.). Acide sulfobenzamique, 265.—Acide anisique, 138.—Action de l'ammoniaque sur le chlorobenzol, 183. — Action du chlorure de benzoyle sur le sulfate d'oxyde d'argent-diammonium, 140.
ERDMANN (O. L.). Formation du protoxyde de cuivre, 169. — Déshydratation de l'acide oxalique, 180.
ERDMANN (O. L.) et MITTENTZWEY. Solubilité du sulfate de baryte, 174.

F

FIELD (Fr.). Guaycanite, 331. —Tagilite et libethénite dans une mine près de Coquimbo (Chili), 550.
FILHOL et LEYMERIE Aérolithe de Montrejeau, 250.
FITTIG (R.). Produits de la distillation sèche des acétates, 380. — Métamorphoses de l'acétone, 381.

FORDOS et GELIS. Observations sur l'emploi du permanganate de potasse dans l'analyse des composés de soufre, 588.
FRANKLAND. Combinaisons organométalliques, 416.—Sodium-éthyle et potassium-éthyle, 418.
FREMY (E.). Composition des cellules végétales, 269. — Sels de chrome, 166. — Recherches chimiques sur la cuticule, 357. — Action de la chaux sur le tissu utriculaire des végétaux, 602. — Composition chimique du bois, 433.
FRIEDEL (C.). Acétones mixtes, 140.
FRIES (E.) et CARIUS. *Voyez* CARIUS.
FRITZSCHE (J.). Acides nitrophénique et isonitrophénique, 335. — Nouvel hydrogène carboné du goudron de bois; sa combinaison avec l'acide picrique, 264.

G

GAGES (A.). Roches métamorphiques, 327. — Miascite, 298.
GAULTIER DE CLAUBRY (H.). Détermination des acides carbonique et sulfhydrique dans les eaux, 496. — Sur la non-existence de l'acide sulfureux dans les produits carbonisés par l'acide sulfurique, 589.
GEISSE (L.). Chloropicrine, 334.
GELIS (A.). Saccharide, 436.
GELIS et FORDOS. *Voyez* FORDOS.
GENTH (F. A.) et WOLCOTT GIBBS. *Voyez* GIBBS.
GENTELE (J. G.). Combinaisons azotées, fulminates, 108.
GEUTHER (A.). Action de l'acide sulfurique anhydre sur quelques sulfures, 478.— Action de l'hydrogène naissant sur diverses combinaisons chlorées ou nitrogénées, 61. — Action de l'oxyde de carbone sur l'alcool sodé, 377. — Combinaison d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre, 33.—Électrolyse de l'acide sulfurique, 288. — Relations entre l'aldéhyde et le glycol, 224.
GEUTHER et BEILSTEIN. *Voyez* BEILSTEIN.
GEUTHER et HOFACKER (G.). Action du chlore sur les chlorhydrates de quelques bases organiques, 149.
GEYGER (A.). Athamantine, 520.
GIBBS (Wolcott) et GENTH (F. A.). Base ammoniacale renfermant de l'osmium, 326.
GILM (H. de). Action du nitrate acide de mercure sur l'alcool amylique, 177.
GLÉNARD. Œnoline, 79.
GMELIN (O.). Solanine, 437.
GOLOWKINSKY (N.). Action de quelques combinaisons haloïdes diatomiques sur l'oxalate d'argent, 594.
GORGEU (A.). Coloration des sels de manganèse; oxalate de manganèse, 168
GORUP-BESANEZ (E. de). Action de l'ozone sur divers composés organiques, 408.
GRAEGER. Emploi du peroxyde de fer dans l'incinération des matières organiques, 558.
GRANDEAU (L.). Procédés alcalimétriques et acidimétriques, 131.
GRANDEAU et DEVILLE (Ch. Sainte-Claire). *Voyez* DEVILLE.
GRIESS (P.). Dérivés de l'acide phénique, 337.
GRIMM (Chr.). Acide acétique dans les produits de distillation de la térébenthine d'Amérique, 103.
GROVES (Thomas). Composés d'iodure et de bromure de mercure avec les alcaloïdes, 38.
GUIGNET (E.). Action des sels solubles sur les sels insolubles; affinité spéciale de l'acide phosphorique pour les sesquioxydes, 582.
GUIGNET et CLOEZ. *Voyez* CLOEZ.
GUTHRIE (Fr.). Combinaisons amyliques, 258.
GUTHRIE et KOLBE (H.). Combinaisons du valéral avec les acides, 384.

H

HABICH (A.) et LIMPRICHT (H.). Ether cyanurique et acide biéthylcyanurique, 216.
HADOW. Sulfocyanures, 37
HALL (Vincent). Sulfocyanure et cyanate de naphtyle, 421.
HALLWACHS (W.) et SCHAFARIK (A.). Magnésium-éthyle et aluminium-éthyle, 334.
HANHART. Ethers stéarique et margarique, 63.
HARNITZ-HARNITZKY (Th.). Action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde, 308.
HARRIS (E. P.). Météorite de Montrejeau, 368.
HAUER (C. von). Sur quelques sels, 125.
HAUGHTON (S.). Feldsphath et mica du granit de Canton, 456.
HEAD (J.). Préparation de la benzamide, 469.
HEINTZ (W.). Acide saccharique, 266.— Boracite, 454.—Composition du sous-oxalate de bismuth, 593. — Nouveaux dérivés de l'acide saccharique, 309. —Stassfurtite, 329.
HEINTZ (W.) et WISLICENUS (J.). Produit de décomposition de l'aldéhydate d'ammoniaque, 312.
HEMPEL. Recherche de l'iode, 57.—Dosage volumétrique du mercure, 60.—

Sulfate ferreux employé comme moyen de réduction, 60.—Dosage volumétrique du mercure, 407.
HENRY (O.) et HUMBERT. Recherche de l'iode, 58.
HERAPATH. Iodosulfates des alcaloïdes cinchoniques, 39.—Alcaloïdes cinchoniques, 353.
HERMANN (R.). Acides tantalique et pélopique, 175. — Minerais et oxysulfure de bismuth, 370. — Silicates d'urane, 404.
HESSE (O.). Analyse d'une lave meulière, 171. — Hématoxyline, 191, 439. —Groupe quinonique, 419.—Corps du groupe humique provenant du quinquina, lignoïne, 440. — Dérivés du groupe quinique, 469.
HLASIWETZ (H.). Pyrocatéchine, 107. — Créosote du goudron de hêtre et produits de distillation de la résine de gaïac, 183. — Acide isopurpurique, 502.
HOERNES (M.). Météorite de Kaba, 253.
HOFACKER (G.). Sélénantimoniure de sodium, 16.
HOFACKER (A.) et GEUTHER. *Voyez* GEUTHER.
HOFMANN (A. W.). Faits pour servir à l'histoire des bases organiques, 109. —Triéthylphosphine, 116.—Action du bromure d'éthylène sur la triméthylamine, 143. — Bases phosphorées et urées mixtes de l'azote et du phosphore, 231.—Acides sorbique et parasorbique, 307. — Bases phosphorées, 347.—Faits pour servir à l'histoire des bases organiques (bases éthyléniques), 511. — Action du sulfure de carbone sur l'amylamine, 513.
HOFFMANN (W.) et KNOP. *Voyez* KNOP.
HOFMEISTER. Séparation de l'alumine et et de la glucine, 301.
HOLZMANN (M.). Sels de cérium et de lanthane, 241.
HOW (Henry). Faroélite, 89.—Zéolithes, 373.
HUMBERT et HENRY (O.). Recherche de l'iode, 58.

J

JACQUEMIN (E.) et VOSSELMANN. Action des chlorures organiques sur le sulfhydrate et le sulfure potassiques, 589.
JENZSCH. Séparation de la lithine de la potasse et de la soude, 59.
JESSEN (C.). Solubilité de l'amidon, 432.
JUNCADELLA (E.). Action de l'éther nitrique sur l'iodure de potassium, 306. — Production de l'éthylamine et de la méthylamine, 273.

K

KAWALIER. Matière colorante jaune du *Thuja occidentalis* et acide tannique contenu dans cette plante, 361.
KEKULÉ (A.). Constitution des combinaisons organiques, nature polyatomique du carbone, 26.
KELLER (F.). Constitution de la scammonée, 393.
KENNGOTT (A.). Tyrite, 90.
KIEFFER (L.). Analyse volumétrique, 375.
KIND et ZWENGER. *Voyez* ZWENGER.
KNOP. Fluorure de silicium, 71. — Propriété nouvelle du chlorure double de platine et d'ammonium, 402.
KNOP (A.) et HOFFMANN (W.). Analyse d'un minéral ressemblant à l'amphibole, 457.
KOLBE (H.). Constitution de l'acide lactique, 343.
KOLBE et GUTHRIE. *Voyez* GUTHRIE.
KOBELL (F. de). Emploi du phosphate manganique dans l'analyse volumétrique et de l'acide phosphorique pour la détermination de quelques minéraux, 554.
KRAUT (C.). Cinnnaméine et péruvine, 64. —Toluylphényle et cumylphényle, 262.—Acide dinitrocuminique, 263.
KREMERS. Variations de la modification du volume moyen de quelques solutions salines, 237.
KRAFFT (L.) et TESSIÉ DU MOTTAY. Saponification par le chlorure de zinc, 269.

L

LALLEMAND (A.). Etudes sur la composition de quelques essences, 598.
LAUTEMANN (Ed.). Dosage d'azote, 333.
LEBLANC (Félix). Action du gaz oléfiant sur le protochlorure de cuivre ammoniacal, 413.
LECONTE. Dosage de l'urée, 47.
LEPAGE. Matière colorante de la racine d'alcanna, 474.
LEROY (C.). Dissimulation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré dans l'appareil de Marsh, 588.
LE VOIR (L. C.). Production du cyanogène par la combustion du gaz de l'éclairage, 559.
LEVOL. Séparation de l'arsenic et de l'étain, 132.
LEYMERIE. Aérolithe de Montrejeau, 252.
LEYMERIE et FILHOL. *Voyez* FILHOL.
LIEBEN (A.) Action du chlore sur l'éther, 304. — Action de l'oxyde de carbone sur l'alcool sodé, 378.
LIEBIG (J. de). Eau minérale amère de Kissingen, 19.—Oxalane, 193.—Créa-

tine et acide cynurique de l'urine de chien, 394.—Formation artificielle de l'acide tartrique, 593.
LIÈS-BODARD. Calcium, 15.
LIMPRICHT (H.). Dosage d'azote, 133. — Distillation sèche du butyrate de chaux, 181.
LIMPRICHT et HABICH. *Voyez* HABICH.
LIMPRICHT et MUELLER. *Voyez* MUELLER.
LINNEMANN (E.). Phosphorescence du potassium et du sodium,
LOEWENTHAL (J.). Dosage volumétrique de l'étain, 557.
LOIR (A.). Ethers sulfhydriques et biiodure de mercure,
LOEWE (J.). Solubilité du sulfate de plomb dans l'hyposulfite de soude, 85. — Recherche de l'iode, 93.—Dosage du bismuth, 94.—Séparation qualitative du mercure, du plomb, du cuivre, du bismuth et du cadmium, 95.
LUBOLDT (R.). Préparation de l'acide fluorhydrique, 397.
LUCA (S. de). Mossottite, 92. — Iode atmosphérique, 94, 495. — Cyclamine, 119. — Recherche de l'iode, 333 — Calcaire d'Avane en Toscane, 584.
LUCA (S. de) et BERTHELOT. *Voyez* BERTHELOT.
LUNA (Ramon de). Gisement de phosphate de chaux, 328.

M

MALAGUTI et DUROCHER. Répartition des éléments inorganiques dans les principales familles du règne végétal, 152.
MALLET (J. W.). Schrötterite, 90. — Schrötterite de Cherokee, 372.—Brewstérite, 552.
MARTIUS (C. A.). Divers composés du bore, 213. — Phosphure de chrome, 215.
MASCHKE (O.). Combinaison cristallisée de caséine, 156. — Emploi de réactifs colorés pour l'analyse microscopique, 315.
MATHIESSEN. Action des réactifs oxydants sur les bases organiques, 350.
MAYER (Lorenz). Albumine des œufs de poule, 155.
MELSENS. Dosage d'azote, 173.
MELSENS (Auguste). — Recherche de la nicotine, 232.
MENDELEJEF (D.). Acide œnantholsulfureux, 342.
MÈNE (Ch.). Pesage des précipités, 132. —Iode atmosphérique, 529.
MICHAELIS (Fr). Acide du jus de betterave; dosage de l'acide citrique dans ce jus, 561.
MITTENTZWEY et ERDMANN. *Voy.* ERDMANN.
MONIER (Em.). Détermination de l'acide sulfhydrique, 173. — Application de l'hypermanganate de potasse à la détermination de quelques principes immédiats, 497.
MOITESSIER et CHANCEL. *Voyez* CHANCEL.
MUELLER (Hugo). Libéthénite, 255.—Fer météorique de Zacatecas, 252.
MUELLER (H.) et WARREN DE LA RUE. *Voyez* WARREN DE LA RUE.
MUELLER (R.). Periodures des bases tetrammoniées, 146.
MUELLER (Th.). Action du chlore sur l'hydrobenzamide, 600.
MUELLER (Th.) et LIMPRICHT (H.). Nouvelle combinaison provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères renfermant de l'acide cyanhydrique, 598.

N

NACHBAUR (C.). Produits de substitution des radicaux d'acides, 107. — Acide sulfophlorétique, 180. — Cyanoforme, 517.
NICKLÈS (J.). Diffusion du fluor, 55. — Bromures et iodures définis de bismuth, d'antimoine et d'arsenic, 366. — Matière colorante rose du troëne, et son application à la recherche des eaux potables, 496.
NOLTE. Détermination de la richesse des minerais de magnésie, 497.
NORDENSKJOELD (A. E.). Tantalite, 553.

O

ODLING. Poids atomiques de l'oxygène et de l'eau, 49.
OESTEN (F.). Triphylline de Bodenmais, 551.
OSANN. Oxygène et hydrogène actifs, 445.
OUCHAKOFF (A.). Pélicanite, 91. — Nouveau gisement de mellite, 131.

P

PASTEUR. Fermentation alcoolique, 43, 189, 310, 355, 519.—Levure lactique, 273. — Réponse à une réclamation de M. Berthelot, 357.
PAVY. Glycogénie, 236.
PAYEN. Amidon et cellulose, 233. — Cellulose, épiderme des végétaux, 359. — Enveloppes des plantes et des tissus ligneux, 434. — Gélose et nids de salangane, 604. — Composition des cellules végétales, 271.
PÉAN DE SAINT-GILLES (L.). Action de l'acide nitrique sur le soufre insoluble

et le soufre cristallisable, 56.—Oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse, 105. — Action du mercure sur le soufre cristallisable et insoluble, 238.— Permanganate de potasse, 449.
Peckolt (Th.). Andirine, 439.
Peligot (E.). Combinaisons du sucre avec la chaux, 190. — Composition des vers à soie, 234.
Pelouze (J.). Cellulose, 272. — Sulfate de baryte, 317.
Perkin et Duppa. — Acide bibromacétique, 178. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide malique, 385. — Acide iodacétique, 501.
Perrot (A.). Composé isomère du bromure de propylène bromé, 61.—Emploi du cuivre dans le dosage d'azote, 215.
Persoz (J.). Chlorure de zinc, 490.
Petersen (T.). Préparation des amides, 142.
Petersen (T.) et Voit (E.). Zinc hydrocarbonaté d'Espagne, 127.
Pierlot. Essence de valériane, 423.
Pierre (Is.). Présence de l'acide butyrique dans les terres, les eaux des mares et le jus de fumier, 560.
Pincus. Titrage de l'acide phosphorique, 300.
Pisani. Dosage du cuivre, 60. — Sulfate de cuivre et de fer naturel, 332.
Poggiale. Ligneux du blé, 521.
Possoz. Action de la potasse et de la soude sur les matières organiques, 61.
Potyka (J.). Mispickel de Sahla, 492. — Boracite de Lünebourg et stassfurtite de Stassfurth, 553.

R

Rammelsberg (C.). Analcime, 254. — Fer titané, isérine, oxyde de fer octaédrique, 92. — Chlorures doubles de bismuth et de potassium, de bismuth et d'ammonium, 290. — Yttrotitanite, 297.—Cyanures doubles de potassium et de cuivre, 400. — Franklinite et isodimorphisme des protoxydes et des sesquioxydes, 453. — Fer oligiste octaédrique du Vésuve, et production du fer oxydulé par sublimation, 550.
Rautenberg et Woehler. *Voyez* Woehler.
Reichenbach (de). Composition générale des météorites, 554.
Reindel (F.). Nouveau mode de production du ferricyanure de potassium, 411.
Riche (Alfred). Action de l'acide nitrique sur les alcaloïdes secondaires et tertiaires, 274. — Recherches sur l'acétone, 504. — Recherches sur l'acide subérique, 563.
Risse (H.). Composés mercuriques du tetraméthylammonium et du tetréthylammonium, 101. — Sels doubles formés avec l'azotate d'argent, 536.
Rochleder (F.). Tannin de la noix de galle, 41.—Rouge cinchonique, 151.— Analyses de la fraxine et de la fraxétine, 473. — Quercitrine, 361.
Roscoe et Dittmar. — Absorption de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque par l'eau, 479.
Rose (G.). Dimorphisme du zinc, 534.
Rose (H.). Composition des minéraux tantalifères, 18. — Niobium, 52. — Fluorure de niobium, 83.— Sulfure de niobium, 167.—Solution des sels de sesquioxyde de manganèse, 239. — Azotate double de potassium et d'argent, 291. — Sulfure de niobium, 291. — États isomériques de l'oxyde d'étain et combinaisons chlorhydriques de cet oxyde et de quelques autres oxydes ou acides, 319. — Azoture de niobium, 323.—Persulfure d'arsenic, 399.—Sulfure d'étain, 400. — Action des formiates alcalins sur le bichlorure de mercure, 401.—Précipitation de quelques oxydes par l'oxyde de mercure, 491.— Acide niobique, 531.
Rouget (Ch.). Substances amylacées dans les tissus des animaux et chitine, 395.
Roussin. Emploi des nitrosulfures pour reconnaître la pureté du chloroforme, 96.— Production du cyanogène, 162.
Royer (E.). Cristallisation du soufre dans les dissolvants. 365.

S

Saint-Pierre et Béchamp. *Voyez* Béchamp.
Salm-Horstmar (Prince de). — Fraxétine, 472.
Sandberger (F.). Brochantite de Nassau, 299.
Schafark (A.). Vanadium et ses combinaisons, 292.
Schafarick (A.) et Hallwachs. *Voyez* Hallwachs.
Schaffgotsch (le comte F. G.). Séparation de la magnésie et des alcalis, 59. —Séparation de la magnésie et de la lithine, 301. — Dosage de l'acide borique libre, sa volatilité, 557.
Schafhaeutl (D.). Chaux fluatée fétide, 454.
Schladenhauffen. Sulfure de carbone, 82. — Décomposition du cyanure de mercure par les éthers iodhydriques, 138.

—Action des iodures de méthyle, d'éthyle, etc., sur quelques cyanures, éthers sulfocyanhydriques, 261. — Action des éthers iodhydriques sur les acétates formiates, oxalates, 305. — Action du chlorure de soufre sur les acétates, 342. — Action du chlorure de chaux sur divers éthers composés, 590.

SCHARSWOOD. Cobalt métallique, 534.

SCHEERER (Th.). Non-précipitation de l'acide sulfurique par la baryte, 174. — Constitution des amphiboles et des pyroxènes, 296. — Séparation de petites quantités de chaux et de magnésie, poids atomique de la magnésie, 406.

SCHEFFER (G.). Glucine, 317.

SCHERER. Xanthine, identité de la sarcine et de l'hypoxanthine, 120.

SCHEURER-KESTNER (A.). Azotates de fer, 168, 367 et 487.

SCHICKENDANTZ (F.). Coefficients de solubilité de l'hydrure d'éthyle, 216.

SCHIEL (J.). Acide chloreux, 397. — Remarques historiques sur la doctrine de l'homologie; propriétés physiques des substances homologues, 573.

SCHIFF (H.). Densités, 9. — Calcul des densités des gaz et des corps solides à l'état de dissolution, 81.—Formation de la série des acides $C^nH^{n-2}O^4$, 103.— Volumes spécifiques, 160. — États isomériques de l'iodure de mercure, 383. — Coloration des solutions salines, 403. — Calcul des densités des corps dissous, 477. — Théorie des solutions sursaturées, 527. — Action des acides sulfureux et hyposulfureux sur les sels ferriques, 580.—Action de l'acide arsénieux sur l'alcool, 591. — Mélanges de l'éther avec l'alcool et avec l'eau, 591. — Réactions de la teinture de gaïac, 602. — Analyse d'une urine de tortue, 607.

SCHILLERUP (F.). Éther acétique chloré, 590.

SCHLOSSBERGER (J.). Lait de femme, 195. — Fibroïne et substance de l'éponge marine, 195. — Bile du silure, 196. — Production de l'acide oxalique par le bichlorure de platine et l'alcool, 419. —Cellulose amorphe, 432. — Bile du kangourou, 443.—Fibroïne, 444.

SCHMIEDER (Otto). Bases mercuriques, 246.

SCHMIDT (C.). Substance amyloïde de l'économie, 523.— Sucre du sang de la veine porte et des veines sushépatiques, 523.

SCHMITT (R.). Action de l'acide azoteux sur l'acide phénylsulfamique, 595.

SCHNABEL (C.). Notices minéralogiques, 126.

SCHOENBEIN. Décoloration de la solution d'indigo par les sulfites, 79.—Minium par voie humide, 83. — Combinaisons des peroxydes avec les acides, 85. — Chaux fluatée odorante, 89.— Nouvelles recherches sur l'oxygène, 205.

SCHROETTER. Formation de l'oxyde de carbone dans le dosage volumétrique de l'azote, 458.

SCHULZE (F.). Nouveau réactif pour les alcaloïdes, 314.—Séparation de l'acide phosphorique des bases et principalement de l'alumine et de l'oxyde de fer, 556.

SCHUNCK (E.). Matière colorante jaune du sarrasin, 438.

SCHUETZENBERGER (P.) Alcalis de la noix vomique, 76.—Dérivés benzoïques de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine, 78. — Acide carminique, 106. — Action de l'acide sulfurique sur la quinine et la cinchonine, 77. — Strychnine et quinine, 37.

SCHUETZENBERGER et WILLM. Phtalamine, 38.

SCHWANERT (H.). Nouveaux dérivés de l'acide hippurique, 597.

SCHWEIZER (E.). Préparation de la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, 400.

SEEKAMP et USLAR. *Voyez* USLAR (von).

SIMMLER (Th.). Liquides expansibles contenus dans certains minéraux, 296.— Production du diamant, 296. — Production artificielle de l'anhydrite, 549.

SIMPSON (Maxwell). Base dérivée du tribromure d'allyle, 73. — Chlorure d'acétyle et aldéhyde, 181.—Composé de dibromallylammoniaque et de chlorure mercure, 347. — Action des acides sur le glycol, 467.

SMITH (Angus). Matières organiques dans l'air, 495.

SOECHTING. Pseudomorphose du cuivre natif, 89.

SOMMER (C.). Ombelliférone, 567.

SOUCHAY (A.). et GROLL (C.). Formiates, 559.

STAEDELER. Préparation de l'aldéhyde, 306. — Kapnicite et wavellite, 329. — Emploi du molybdate d'ammoniaque comme réactif, 332. — Présence de l'urée dans les organes des plagiostomes, 443. — Fibroïne, spongine, chitine, mucus animal, 569.—Xanthine, 605.

STRECKER (Ad.). Sur l'arbutine et ses métamorphoses, 67.— Transformation de la guanine en xanthine, 276.—Sarcine, 278.

STROMEYER (A.). Sulfite de protoxyde de cuivre, de protoxyde et de sesquioxyde de fer et de soude, 224.
SULLIVAN. Nature de la fermentation lactique, 566.

T

TAIT et ANDREWS. *Voyez* ANDREWS.
TERREIL (A.). Minerais de zinc sous forme oolithique, 584.
THANN (Ch. de). Rumicine, 150. — Platinocyanure d'éthyle,
TISSIER (Ch.). Acétate d'alumine, 165.— Composition des aluminates, 289. — Cyanure double d'aluminium et de fer, 488.
TOEROEK. Météorite de Kaba, 254.
TRAPP (J.). Huile essentielle de ciguë, 140.
TRAUBE (Moritz). Fermentation et putréfaction, 44.
TROOST et DEVILLE (H.). *Voyez* DEVILLE.
TUETTSCHEFF. Cumol dibenzoïque, 268.

U

UBALDINI (C.). Iodure de potassium, 530.
ULOTH (W.). Pyrocatéchine et éricinone, 591.
ULRICH (C.). Acides thiacétique et thiobutyrique, 379. — Transformation de l'acide lactique en acide propionique, 388.
USLAR (von) et SEEKAMP. Acétone œnanthylique, 182.

V

VILMORIN (L.). Préparation de l'alizarine avec le sulfure de carbone, 474.
VLAANDEREN. Equivalent de l'étain, 237.
VOELKER. Apatites de Norwége, 298.
VOHL (H.). Produits de distillation de la tourbe, 315.
VOIT (E.) et PETERSEN. *V.* PETERSEN (P.).
VOSSELMANN et JACQUEMIN. *Voyez* JACQUEMIN.

W

WALLACE (W.). Carbonates de sesquioxydes, 126. — Acide iodarsénieux, 214. — Acide chlorarsénieux, 238. — Acide bromarsénieux, 447.
WANKLYN (J. A.). Combinaisons de l'éthyle avec les métaux alcalins, 256.— Action de l'oxyde de carbone, sur l'alcool sodé, 378. — Synthèse de l'acide propionique, 33.
WARREN DE LA RUE et MUELLER (H.). Acide glycérique, 226.
WEBER (R.). Combinaisons du chlorure d'aluminium, 57. — Perchlorure de phosphore el oxydes métalliques, 446. — Décomposition des sulfures métalliques par le perchlorure de phosphore, 530.
WELTZIEN (C.). Manière de formuler quelques combinaisons, 121. — Préparation de l'acide cyanique et de l'ammélide avec l'urée, 72.
WERTHER (G.). Acide anilotique, 561.
WESELSKY (M. P.). Acétates doubles d'urane, 177.
WILLIAMS (Greville). Distillation du boghead, 35. — Acide eugénique, 70. — Action de la potasse sur la pélosine, 118. — Action de la potasse sur la laine, 119.
WILLM et SCHUETZENBERGER. *V.* SCHUETZENBERGER.
WETHERILL (Ch.). Bile des émydes,
WITTSTEIN. Cendres du primula farinosa, 194.
WOEHLER (F.) Hydrogène silicié, 14. — Séléniocyanure d'allyle, 222.—Météorite de Kaba, 254, 330 ;— matière organique qu'elle renferme, 330. — Observations sur le chrome, 483.
WOEHLER et BAUCK. Bromure de chrome, 583.
WOEHLER et DEVILLE (H.). *Voy.* DEVILLE.
WOEHLER et HARRIS. Météorite du Cap, 454.
WOEHLER et RAUTENBERG. Phosphure de molybdène, 324.
WOOD (Ch.). Ninaphtylamine, 515.
WURTZ (Ad.). Ethers du glycol, 65. — Oxyde d'éthylène, 222.—Glycols, 423. —Basicité des acides, 575.—Nouvelles recherches sur l'acide lactique, 595. — Présence de l'urée dans le chyle et dans la lymphe, 607.
WURTZ et FRAPOLLI (A.). Transformation de l'aldéhyde en acétal, 101.
WUTH. Combinaisons d'alloxane avec les bisulfites, 141.

Z

ZITTEL (C.). Orthite d'Arendal, 584.
ZULKOWSKY (C.). Rapilli du Koehlerberg, 455.—Micaschiste du Monte-Rosa, 456.
ZININ (N.). Dérivés de la naphtylamine, 148.
ZWENGER et KIND. Solanine, 353.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

A

ACÉTAL. Sa transformation en aldéhyde, 506
ACÉTATES d'alumine, 165.
— Hydrogènes carbonés, formés par leur distillation, 28.
— Produits de leur distillation sèche, 380.
— doubles d'urane, 177.
ACÉTO-AZOTATE de strontiane, 125.
ACÉTONE. Cristaux d'hydrate d'acétone, 382.
— formée par l'oxydation de l'acide citrique, 105.
— monochlorée et monobromée, 504.
— Ses métamorphoses, 381.
ACÉTONES mixtes, 140.
ACIDE acétamique. Son identité avec le glycocolle ou sucre de gélatine, 32.
— acétique. Action du brome sur cet acide, 178.
— acétique anhydre. Combinaison avec l'aldéhyde, 33.
— acétique dans les produits de distillation de la térébenthine d'Amérique, 103.
— amidonitrochlorophénique, 337.
— anilotique. Son identité avec les acides indigotique et nitrosalicylique, 561.
— anchoïque, identique avec l'acide lépargylique, 104.
— amidés, 29.
— anisamique, 31.
— anisique, 138.
— arsémonométhylique, 100.
— arsénieux. Son action sur l'alcool, 591.
— benzamique. Combinaisons avec les acides, 30.
— bibromacétique, 178.
— bromarsénieux, 447.
— biéthylcyanurique, 216.
— borique libre. Son dosage et sa volatilité, 557.
— butyrique Sa présence dans les terres, les eaux des mares et le jus de fumier, 560.
— campholique. Il n'est pas l'homologue des acides crotonique, angélique, etc., 104.
— camphique, 466.
— carbonique. Son dosage dans les eaux, 496.
ACIDE carminique, 106.
— cellulique, 270. — Son identité avec l'acide métapectique, 603.
— chlorarsénieux, 238.
— chloreux. Préparation et propriétés, 397.
— chlorhydrique. Son absorption par l'eau, 479.
— cinnamique. Sa synthèse, 309.
— de la série $C^nH^{n-2}O^4$. Leur formation, 103.
— citrique. Moyen de le distinguer de l'acide malique, 458. — Son oxydation par le permanganate, 105. — Son dosage dans le jus de betterave, 561.
— cuminamique, 31.
— cyanhydrique. Son dosage, 489.
— cynurique, 394.
— cyanique. Sa préparation avec l'urée, 72.
— diazonitrochlorophénique, 338.
— diazophénylsulfurique, 598.
— dinitrochlorophénique, 337.
— dinitrocuminique, 263.
— eugénique. Sa composition, 70.
— fluorhydrique. Appareil pour sa préparation, 581. — Sa préparation au moyen de la cryolithe, 397.
— glycérique. Produit de décomposition de la nitroglycérine, 226.
— glyoxylique, 508.
— hippuramique, 597.
— hippurique. Nouveaux dérivés, 596.
— hypochlorique. Sa préparation, 317.
— iodacétique, 501.
— iodo-arsénieux, 214.
— isonitrophénique, 335.
— isopurpurique, 502.
— lactique. Nouvelles recherches sur cet acide, 594. — Sa constitution, 343. — Sa transformation en acide propionique, 388.
— lépargylique, identique avec l'acide anchoïque, 104.
— malique (acide obtenu par l'oxydation de l'), 36. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide malique, 385.
— malonique, 36.
— nitrophénique, 335.
— niobique, 531.
— nitreux. Son action sur les alcaloïdes secondaires et tertiaires, 274.
— œnantholsulfureux, 342.

*

Acide oléique. Carbures d'hydrogène produits par sa distillation, 29.
— oxalique. Nouveau mode de production, 419. — Sa déshydratation, 180.
— oxycuminique, 32.
— oxyphénylsulfurique, 596.
— parasorbique, 307.
— pélopique, 175.
— phénique. Ses dérivés, 337.
— phénylsulfamique. Action de l'acide azoteux, 595.
— phosphorique. Procédé pour l'isoler, 483. — Son affinité pour les sesquioxydes, 582. — Son emploi pour la détermination de certains minéraux, 555. — Sa séparation d'avec l'oxyde de fer et l'alumine, 556. — Son titrage au moyen de l'acétate d'urane, 300.
— picrique. Combinaison avec certains hydrogènes carbonés, 264. — Nouveau mode de décomposition de cet acide, 502.
— picrique et picrates, 227.
— propionique. Sa synthèse, 33.
— purpurique et sels, 70.
— quinique. Dérivés de cet acide, 419.
— Dérivés du groupe quinique, 469.
— Quinates, 471.
— saccharique, 266. — Nouveaux dérivés de cet acide, 309.
— sorbique, 307.
— subérique. Sa distillation avec un excès de baryte, 563.
— sulfhydrique. Sa détermination, 178. — Son dosage dans les eaux, 496.
— sulfobenzamique, 265.
— sulfohippurique, 597.
— sulfophlorétique, 180.
— sulfureux et acide hyposulfureux. Leur action sur les sels ferriques, 580.
— sulfureux et sulfites alcalins employés pour réduire les sels ferriques, 581.
— sulfureux. Sa non-existence dans les produits carbonisés par l'acide sulfurique, 589.
— sulfurique anhydre. Son action sur quelques sulfures, 478.
— sulfurique. Circonstance qui empêche sa précipitation par le baryte, 174. — Son électrolyse, 288.
— tannique du *Thuya occidentalis*, 361.
— tantalique. Sa séparation d'avec les acides du niobium, 175.
— tartrique et chlorure d'acétyle, 69.
— tartrique. Sa formation artificielle, 593.
— thiacétique et thiobutyrique, 379.
Acidimétrie, 131.
Aérolithe de Montrejeau, 250, 251, 252, 295, 368, 493.
Air. Dosage des matières organiques qu'il renferme, 495. — Son analyse, 494.
Albumine des œufs de poule, 155.
— Son équivalent et son titrage, 525.
Alcalimétrie, 131.
Alcalis de la noix vomique, 76.
— Leur action sur les matières organiques, 61.
Alcaloïdes cinchoniques, 353. — Leurs iodosulfates, 39.
— Combinaisons avec le bromure et l'iodure de mercure, 38.
— (nouveau réactif pour les), 314.
Alcool amylique. Action du nitrate acide de mercure sur cet alcool, 177.
— crésylique, 338.
— diatomiques, 423.
— nouveaux, 63, 461.
— sodé. (*Voyez* éthylate de soude.)
Alcoolate de soude. (*Voyez* éthylate de soude.)
Aldéhydate d'ammoniaque. Produit de sa décomposition, 312.
Aldéhyde. Action du chlorure d'acétyle sur ce corps, 181.
— Action du gaz chloroxycarbonique sur ce corps, 308.
— Combinaison avec l'acide acétique anhydre, 33.
— Sa préparation, 306.
— Sa transformation en acétal, 101.
— Sa relation avec le glycol, 224.
Alizarine. Sa préparation avec le sulfure de carbone, 474.
Alliages du barium, du strontium et du calcium, 448.
Alloxane. Ses combinaisons avec les bisulfites, 141.
Aluminates. Leur composition déduite de celle des fluorures, 289.
Alumine. Sa séparation d'avec la glucine, 301.
Aluminium-éthyle, 334.
Amarine, 441.
Amides. Leur préparation, 142.
Amidon dans l'organisme animal, 475.
— et cellulose. Analogies et différences, 233.
— Sa solubilité, 432.
— Substances amylacées dans les tissus des animaux, 395.
Amidure de sodium, 163.
Ammélide. Sa préparation avec l'urée, 72.
Ammoniaque. Son absorption par l'eau, 479.
Amphiboles et pyroxènes. Leur constitution, 296.
— (minéral ressemblant à l'), 457.
Amylamine. Action du sulfure de carbone sur cette base, 513.
— formée par l'action de la potasse sur la laine, 120.

Amyle. Combinaisons amyliques, 258.
Amylglycol, 429.
Analcime, 254.
Analyse immédiate et analyse minérale, 200.
— microscopique, emploi de réactifs colorés, 315.
— volumétrique, 375.
— qualitative d'un mélange renfermant du mercure, du plomb, du bismuth, du cuivre et du cadmium, 95.
Andirine, 439.
Anhydrite. Production artificielle, 549.
Apatite de Norwége, 298.
— Sa composition et sa production artificielle, 170.
Arbutine. Ses métamorphoses, 67.
Arctuvine. Son identité avec l'hydroquinone, 67.
Arragonite de Gerfalco, 92.
Arsénomonométhyle. Son bichlorure, 98.
— Son tétrachlorure, 98.
— Son sulfide, 99.
— Son oxyde, 99.
— Son iodure, 100.
Arséniate de nickel, 171, 172.
Arsenic dissimulé dans l'appareil de Marsh par l'hydrogène sulfuré, 588.
— Remarques sur ce sujet, 589.
— Sa présence dans quelques engrais, 522.
— Séparation d'avec l'étain, 132
Arséniosulfure de nickel, 172.
Arséméthyles, 97.
Athamanthine, 520.
Atropine. Son valérianate, 78.
Azotates d'argent. Sels doubles avec l'iodure, le bromure et le chlorure d'argent, 536.
— de fer, 168, 367, 487.
— double de potassium et d'argent, 291.
Azote. Emploi du cuivre dans son dosage, 133, 215, 333.
— des matières organiques transformé en acide azotique, 134.
— Dosage de cet élément, 133, 215, 333.
— Son dosage par le chlorure de chaux, 173.
Azoture de niobium, 323.
— de silicium. 398.

B

Bases. Leur action sur quelques sels, 486.
— éthyléniques. Diphényldiamines éthyléniques, 511.
— organiques, 109. — Recherches pour servir à leur histoire, 143. — Action des réactifs oxydants, 350.
— Nouvelle classe de bases organiques, 515.
Bases mercuriques, 246.
— phosphorées, 347.
— phosphorées. Urées mixtes de l'azote et du phosphore, 231.
— tétrammoniées. Leurs periodures, 146.
Basicité des acides, 575.
Benzamide. Sa préparation, 469.
Benzamates d'éthyle et de méthyle, 30.
Benzine produite par l'action de la chaleur rouge sur l'alcool, 28.
Benzoylanilide. Action de l'iodure d'éthyle, 564.
Bichlorure d'iridium. Sa réduction en chlorures inférieurs, 86.
— d'arsénomonométhyle, 98.
Bile des émydes, 316.
— du kangourou, 443.
— du silure, 196.
— Pouvoir rotatoire des matériaux qu'elle renferme, 316.
Biliphéine, 475.
Bioxystrychnine, 37.
Bismuth. Minerais et oxysulfure de ce métal, 370.
— Son dosage, 94.
Bochead (Produits de distillation du), 35.
Bois. Sa composition chimique, 433.
Boracite, 454.
— de Lünebourg, 553.
Bore (Divers composés du), 213.
Brewsterite, 552.
Brochantite de Nassau, 299.
Bromure de chrome, 583.
— de bismuth, d'antimoine et d'arsenic, 366.
— d'éthylène. Son action sur la triméthylamine, 143. — Ses formules rationnelles, 145.
— de triméthyl-brométhyl-ammonium, 144.
— de triméthyl-vinyl-ammonium, 144.
Butylbutyrone, 182.
Butylglycol, 429.
Butyrate de chaux. Sa distillation sèche, 181.
Butyrates. Hydrogènes carbonés formés par leur distillation, 28.

C

Cacodyle. Son trichlorure, 97.
Calcaire d'Avane en Toscane, 584.
Calcination des précipités, 406.
Calcium. Sa préparation, 15.
Camphénique (Série), 64.
Camphol, 464.
Camphre. Combinaisons avec les acides, 464.
— de Bornéo, 464.
Carbonates de sesquioxydes, 126; d'alumine, de chrome, de fer, 126.

Carbone (Sur la nature chimique [polyatomique] du), 26.
— Son assimilation par les végétaux, 79.
Caséine (Combinaison cristallisée de), 156.
Cellules végétales. Leur composition, 269, 271.
Cellulose amorphe, 432.
— Epiderme des végétaux, 359.
— et amidon. Analogies et différences, 283.
— Faits relatifs à l'action des alcalis et des acides, 272.
Cendres du *Primula farinosa*, 194.
Cerium. Ses sels, 241.
Chalcodite, 91.
Chalumeau. Nouveaux essais, 585.
Chaux fluatée fétide, 454.
— — odorante, 89.
Chitine, 395, 569.
— Sa transformation en sucre, 69.
Classification des éléments chimiques, 286.
Chloracétène, 308.
Chlorhydrate d'aniline. Action du chlore 149.
— d'éthylamine. Action du chlore, 149.
Chlorhydrates des bases organiques (Action du chlore sur les), 149.
Chlorobenzol. Action de l'ammoniaque sur ce corps, 183.
Chloropicrine, 334.
Chlorure d'acétyle. Son action sur l'acide tartrique, 69. — Son action sur l'aldéhyde, 181.
— d'aluminium. Ses combinaisons avec le chlorure de soufre, de sélénium et de tellure, 57.
— d'antimoine (électrolyse), 56.
— de benzoyle. Son action sur le sulfate d'oxyde d'argent-diammonium, 140.
— de chaux. Son action sur divers éthers composés, 590.
— d'éthylidène. Son identité avec le chlorure d'éthyle chloré, 505.
— de fumaryle, 387.
— d'hydrobenzamide, 600.
— de palladium. Action de certains gaz sur ce chlorure, 402.
— de soufre. Son action sur les acétates, 342.
— de zinc, 490.
— double de platine et d'ammonium; propriété nouvelle, 402.
— de barium, de strontium et de calcium; leur réduction, 448.
— de carbone transformés en hydrogènes carbonés, 27.
— d'iridium, 86.
— de soufre et dérivés, 575. — Leur composition, leur action sur l'acide benzoïque et sur l'alcool, 11. — Leur action sur l'alcool amylique, 220.
— doubles de bismuth et de potassium, de bismuth et d'ammonium, 290.
— organiques. Leur action sur le sulfhydrate et le sulfure potassiques, 589.
Cholesterine, 68.
— Combinaisons avec les acides, 162.
Chrome métallique, 483.
— (Recherches sur les sels de), 166.
Cinchonine. Ses dérivés benzoïques, 78.
Cinnaméine, 64.
Cobalt métallique. Sa préparation, 534.
Coloration des solutions salines, 403.
Combinaisons organométalliques, 416.
Constitution des combinaisons organiques, 26.
Corindon vert. Sa production artificielle, 17.
Coumarine, 151.
Créatine de l'urine de chien, 394.
Créosote du goudron de hêtre, 183.
Cubilose, 605.
Cuivre. Dosage, 60.
— Formation de son protoxyde, 169.
— Son emploi dans le dosage d'azote, 133, 215, 333.
Cumol dibenzoïque, 268.
Cumylphényle, 262.
Cuticule. Recherches chimiques, 357.
Cutine, 359.
Cyanoforme, 517.
Cyanogène formé par la combustion du gaz de l'éclairage, 559.
— Nouveau mode de production, 162.
Cyanure de mercure décomposé par les éthers iodhydriques, 138.
— double d'aluminium et de fer, 488.
— — de potassium et de cuivre, 489.
— argentico-alcalins, 84.
Cyanures des radicaux alcooliques produits par double décomposition, 261.
— doubles de potassium et de cuivre, 400.
Cyclamine, 119.
Cymophane. Sa production artificielle, 18.

D

Densités. Calcul des densités des corps dissous, 477.
— des gaz et des corps solides en dissolution, 81.
— (Détermination des), 9.
— de vapeur à des températures très-élevées, 525.
Dérivation de quelques combinaisons, 121.
Diamant. Sa production, 296.
Dibromallylammoniaque. Sa combinaison avec le chlorure de mercure, 347.

DIÉTHYLGLYCOL, 65.
DIMORPHISME du zinc, 534.
DINAPHTYLOXAMIDE, 148.
DIOXYMÉTHYLÈNE, 507.
DIPHÉNYLDIAMINES éthyléniques, 511.
DISTANNÉTHYLE. Son iodure, 417.
DUMASINE, 381.

E

EAU. Poids atomique, 49.
— minérale amère de Kissingen, 19.
ELECTROLYSE du chlorure d'antimoine, 56.
ÉLÉMENTS inorganiques. Leur répartition dans les principales familles végétales, 152.
ENVELOPPES des plantes et des tissus ligneux, 434.
EPONGE marine (Substance de l'), 195.
ÉQUIVALENTS des corps simples, 6, 197, 281.
ERICINONE, 591.
ESPRIT de bois. Produits de l'action du chlore et du brome sur ce corps, 303.
ESSENCE d'amandes amères. Nouvelles bases dérivées de cette essence par l'action de l'ammoniaque, 598.
— de girofle, 422.
— de valériane, 423.
— (Études sur la composition de quelques essences), 598.
ETAIN. Séparation d'avec l'arsenic, 132.
— Son dosage volumétrique, 557.
— Son équivalent, 237.
ETHAL, 463.
ETHER acétique chloré, 590.
— Action du chlore sur ce corps, 304.
— cyanurique et acide biéthylcyanurique, 216.
— fluosilicique, 71.
— lactique, 594.
— lactobutyrique, 595.
— Mélanges avec l'eau et avec l'alcool, 591.
— monochloré, 304.
— nitrique. Son action sur l'iodure de potassium, 306.
— du glycol, 65.
— iodhydriques. Leur action sur le cyanure de mercure, 138.
— nitriques. Leur décomposition par les alcalis caustiques, 559.
— stéarique et margarique, 63.
— sulfocyanhydriques, 261.
— sulfhydriques et biiodure de mercure, 62.
ETHIDE stannique, 416.
ETHYLACÉTONE, 381.
ÉTHYLAMINE et méthylamine. Leur production au moyen des éthers nitrique et phosphorique, 273, 274.
ETHYLATE de soude. Son action sur divers éthers et sur l'acide carbonique, 377. — Action de l'oxyde de carbone sur ce corps, 377, 378.
ETHYLBUTYRYLE, 141.
ETHYLDIBROMALLYL-AMMONIAQUE, 74.
ETHYLÈNE-PHÉNYLAMINE, 112.
ETHYLGLYCOL, 65.
ETHYLOMÉTHIDE stannique, 417.

F

FAROÉLITE, 89.
FELDSPATHS de Danbury, 372.
— et mica du granit de Canton, 456.
FERMENTATION alcoolique, 356, 357, 519. — Faits relatifs à l'action d'un excès de levure, 319. — Cellulose et matières grasses constituées aux dépens du sucre, 355. — Faits relatifs à la multiplication du ferment, 189. — Formation de la glycérine, 43. — Non-formation de l'acide lactique, 44.
— et putréfaction. Théorie, 44.
— lactique, 566.
FER météorique de Zacatecas, 252.
— oligiste octaédrique du Vésuve, 550.
— oxydulé; sa production artificielle, 17. — Produit par sublimation, 550.
— titané, 92.
FERRICYANURE de potassium. Nouveau mode de production, 411.
FERROCYANURE de potassium. Sa transformation en ferricyanure, 411.
FIBROÏNE, 195, 444, 569.
FIBROSE, 434.
FLUOR (diffusion du), 55.
FLUORURE de niobium, 83.
— double de potassium et de niobium, 84.
— double de sodium et de niobium, 84.
— de silicium. Combinaisons organiques, 71.
FORMIATES alcalins; leur action sur le bichlorure de mercure, 401.
— alcalins et terreux, 559.
FORMULES rationnelles de quelques combinaisons, 121.
FORMYL-DIPHÉNYL-DIAMINE, 110.
FRAISE. Examen chimique, 568.
FRANKLINITE, 458.
FRAXÉTINE, 472, 473.
FRAXINE, 473.
FULMINATES. Constitution, 108.

G

GAHNITE. Sa production artificielle, 18.
GAÏAC (Produits de la distillation de la résine de), 183.
— Réactions de la teinture, 602.

Gaz de l'éclairage; son action sur certaines solutions salines, 412, 413.
Gelose, 604.
Giesekite, 371.
Glucine et composés, 317.
— Phosphates, 319.
— Préparation de la glucine, 318.
— Sa séparation d'avec l'alumine, 301.
Glycérate de potasse. Action de l'hydrate de potasse sur ce sel, 346.
Glycérine. Produit de la fermentation alcoolique, 43.
— Ses combinaisons avec l'acide tartrique, 565.
Glycocolle. Sa constitution, son identité avec l'acide acétamique, 32.
Glycogénie, 236.
Glycol. Ses éthers, sa transformation en aldéhyde, 65.
— Sa préparation, 340.
— Action des acides sur ce corps, 467.
— Son oxydation, 508.
— Propriétés du glycol, 425.
— Ses éthers, 426.
— Ses éthers composés, 427.
Glycols, 423.
Glycosine, 75.
Glyoxal et ammoniaque, 74.
Glyoxaline, 76.
Graphite. Son poids atomique, 528.
Guanine. Sa transformation en xanthine, 276.
Guanoxanthine, 605.
Guaycanite, 331.

H

Hématoxyline, 191, 439.
Homologie. Remarques historiques. — Propriétés physiques des corps homologues, 573.
Huile essentielle de ciguë, 140.
Hydrate d'oxyde de triméthyl-vinylammonium, 144.
Hydrobenzamide et amarine. Leur constitution, 441.
— Action du chlore, 600.
Hydrocarbonate de zinc, 126, 127.
Hydrofluosilicates d'urée et d'aniline, 72.
Hydrogène naissant. Son action sur les combinaisons organiques chlorées et nitrogénées, 61.
— Son état actif, 445.
— carboné produit par la décomposition de l'acide subérique en présence de la baryte, 563.
— carboné du goudron de bois. Sa combinaison avec l'acide picrique, 264.
Hydrogènes carbonés produits par la distillation du boghead, 35.
— carbonés (Synthèse des), 24.
Hydrogène silicié, 14.
Hydrure d'éthyle. Coefficients de solubilité, 216.
Hypermanganate de potasse appliqué à la détermination de quelques principes immédiats, 497.

I

Indigo. Sa décoloration par les sulfites alcalins, 79.
Iode atmosphérique, 94, 495, 529.
— Procédés pour sa recherche, 57, 58, 93, 333.
Iodosulfates des alcaloïdes cinchoniques, 39.
Iodure d'arsémonométhyle, 100.
— de mercure. Ses états isomériques, 583.
— de méthylène, 34.
— de potassium, 57, 530.
— d'éthyle. Son action sur les cyanures, 261; — sur les acétates, formiates et oxalates, 305.
— de bismuth, d'antimoine et d'arsenic, 366.
Iridium, 543.
— Son bichlorure, 86.
Iserine, 93.
Isodimorphisme des protoxydes et des sesquioxydes, 453.
Isomérie des combinaisons organiques, 505.

K

Kapnicite et wavellite, 329.
Krantzite, 299.

L

Laine (Action de la potasse sur la), 119.
Lait de femme, 195.
Lanthane; ses sels, 241.
Lave meulière de Nieder-Mendig, 171.
Légumine. Sa richesse en phosphore, 155.
Libéthénite, 255.
— trouvée dans une mine près de Coquimbo (Chili), 550.
Ligneux du blé, 521.
Lignoïne, 441.
Liquides très-expansibles contenus dans certains minéraux, 296.
Lithine. Sa séparation d'avec la potasse et la soude, 59.
— Sa séparation d'avec la magnésie, 301.

M

Magnésie. Sa séparation d'avec les alcalis, 59.
— Sa séparation d'avec la lithine, 301.

Magnésie. Son poids atomique; sa séparation d'avec la chaux, 406.
Magnésium-éthyle, 334.
Manganèse. Coloration de ses sels, 168.
— Détermination de la richesse de ses minerais, 497.
Matière colorante du vin, 79.
— âcre de la renoncule, 192.
— colorante jaune du *Thuya occidentalis*, 361.
— colorante jaune du sarrasin, 438.
— — de la racine d'alcanna, 474.
— — de la bile, 475.
— glycogène dans le placenta, 235.
Méconine, 64.
Mélézitose, 42, 392.
Mellite. Nouveau gisement, 131.
Mercure. Son dosage volumétrique, 60, 407.
— Bases mercuriques, 246.
Mercuréthyle, 135, 136, 459.
Mercurodiéthyle, 417.
Mercuroséthyle. Son sulfate, 459.
Métaux. Sont-ils des corps simples? 157.
Météorite de Kaba, 253, 254, 330.
— Matière organique qu'elle renferme, 330.
— du Cap, 454.
— de Montrejeau. (*Voyez* Aérolithe.)
Météorites. Composition générale, 554.
Méthylacétone, 381.
Méthylbutyrone, 182.
Méthylbutyryle, 141.
Miascite, 298.
Micaschiste du Monte-Rosa, 436.
Minéraux cristallisés (Production artificielle de), 16.
— tantalifères, 18.
Minium par voie humide, 83.
Mispickel de Sahla, 492.
Molybdate d'ammoniaque. Sa préparation, 246.
— d'ammoniaque. Son emploi comme réactif, 332.
Molybdène. Son phosphure, 324.
Monoacétate de glycol, 340.
Monosulfure de potassium. Sa préparation, 162.
Mossottite, 92.
Mucus animal, 569.
Murexide. Acide purpurique, 70.

N

Naphtalidine. Dérivés, 148.
Naphtaline produite par l'action de la chaleur rouge sur l'alcool, 28.
Naphtylamine (Dérivés de la), 148.
Naphtyle (Sulfocyanure et cyanate de), 421.
Naphtyl-formiamide, 148.
Nickel. Sa séparation d'avec le zinc, 255.
Nicotine. Sa recherche dans les cadavres, 232.
Ninaphtylamine, 515.
Niobium métallique, 53.
— Ses chlorures, 54.
— Ses bromures, 55.
— Son sulfure, 167, 291.
Nitrates à découvrir dans des liqueurs très-étendues, 374.
Nitrobenzine. Sa réduction par l'éthylate de soude, 193.
Nitrosulfures employés pour reconnaître la pureté du chloroforme, 96.
Noir de platine. Sa préparation, 294.

O

Œnoline, 79.
Ombelliférone, 567.
Orthite d'Arendal, 584.
Osmium. Base ammoniacale renfermant ce métal, 326.
— cristallisé, 538.
— compacte, 539.
Osmiures d'iridium, 547.
Ostéolithe, 128.
Oxalane, 193.
Oxalate d'argent. Action du chlorobenzol, de l'iodure d'éthylène et du bromure d'amylène, 594.
— de chaux. Sa décomposition par l'azotate d'argent, 345.
— de chaux. Propriétés nouvelles, 376.
— de manganèse, 168.
Oxychlorure de carbone. Son action sur l'aldéhyde, 308.
Oxyde de carbone transformé en hydrogènes carbonés, 25. — Déplace l'oxygène du sang, 80. — Sa formation dans le dosage volumétrique de l'azote, 458.
— de chrome magnétique, 484.
— de cuivre ammoniacal. Préparation de sa solution, 400.
— d'étain. Ses états isomériques et ses combinaisons chlorhydriques, 319.
— d'éthylène, 222.
— de mercure. Précipite quelques oxydes, 491.
— de mésityle, 383.
— d'arsémonométhyle, 99.
— de fer rhomboédrique et octaédrique, 92.
— de ruthénium, 541.
Oxygène. Poids atomique, 49.
— Son équivalent; formule de l'eau, 123.
— Nouvelles recherches sur ce corps, 205.
— Son état actif, 445.
Oxystrychnine, 37.
Ozone, 477.

Ozone. Son action sur divers composés organiques, 408.

P

Palladium, 541.
Paracellulose, 358, 433.
Pélicanite, 91.
Pelosine (Action de la potasse sur la), 118.
Perchlorure de phosphore. Son action sur divers oxydes, 446.
Periodures des bases tétrammoniées, 146.
Permanganate de potasse. Ses propriétés oxydantes, 449.— Son action sur l'acide sulfureux, 581.— Son emploi dans l'analyse des composés de soufre, 588.
Peroxyde de fer employé dans l'incinération des matières organiques, 558.
— de plomb. Sa préparation, 367.
— métalliques. Leurs combinaisons avec les acides, 85.
— des radicaux d'acides, 225.
Persulfure d'arsenic. Sa non-existence à l'état libre, 399.
Péruvine, 64.
Phosphate de chaux. Gisement en Espagne, 328.
— manganique employé dans l'analyse volumétrique, 554.
— de cuivre, 19
— de glucine, 319.
Phosphore dans la légumine, 155.
Phosphure de chrome, 215.
— de molybdène, 324.
Phtalamine, 38.
Platine. Métallurgie et docimasie de ce métal et des métaux qui l'accompagnent, 325.
— Minerai de Bornéo, 374.
— et métaux qui l'accompagnent, 537.
— Propriétés, 542.
— Analyse et essai des minerais, 544.
— Coupellation, 545.
— Essai des résidus, 546.
Platinocyanure d'éthyle, 137.
Plombéthyle, 134.
Plombodiéthyle, 469.
Poids atomique de l'oxygène et de l'eau, 49.
Potassium-éthyle, 258, 418.
Potassium et sodium phosphorescents, 162.
Précipités (Pesage des), 132.
Production artificielle de minéraux cristallisés, 16.
Propylène bromé (Composé isomère du bromure de), 61.
Propylglycol, 427.
Protoxyde de cuivre, 169.
Pseudomorphose du cuivre natif, 89.
— d'oligoclase et de néphéline en mésotype, 130.
Putréfaction et fermentation. Théorie, 44.
Pyrocatéchine, 107, 591.
Pyrophyllite compacte, 372.
Pyroxènes et amphiboles. Leur constitution, 296.

Q

Quercitrine, 361.
Quinates, 471.
Quinine et cinchonine. Action de l'acide sulfurique sur ces bases, 77.
— Ses dérivés benzoïques, 78.

R

Radicaux alcooliques, 414.
— d'acides substitués à l'hydrogène dans l'acide pyrogallique, dans la pyrocatéchine et dans l'esculétine, 107.—Leurs peroxydes, 225.
— organométalliques, 134, 416, 459, 489.
Rapilli du Koehlerberg, 455.
Renoncule (Matière âcre de la), 192.
Rhodium, 542.
Roches attaquées par l'eau, l'acide carbonique, etc., 88.
— métamorphiques, 327.
Rouge cinchonique, 151.
Rubis. Sa production artificielle, 17.
Rumicine, 150.
Ruthénium, 540.
— Son oxyde, 541.

S

Saccharide, 436.
Salangane (Substance des nids de), 605.
Saphir. Sa production artificielle, 17.
Saponification par le chlorure de zinc, 269.
Sarcine, 278.
— identique avec l'hypoxanthine, 120.
Scammonée. Sa constitution, 393.
Schrötterite, 90.
— de Cherokée, 392.
Sélénantimoniure de sodium, 16.
Séléniocyanure d'allyle, 222.
Sels doubles (Nouveaux), 125.
— de sesquioxyde de manganèse, 239.
— solubles. Leur action sur les sels insolubles, 582.
Sesquioxydes de manganèse. Ses sels, 239.
Sesquistannéthyle, 415.
Silicates (Action de solutions salines étendues sur les), 127.
— d'urane, 404.

Sodium-éthyle, 256, 418.
Solanine, 353, 437.
Solubilité de divers sulfates doubles, 125.
Soufre insoluble et soufre cristallisable. (Action de l'acide nitrique), 56.
— Divers états de ce corps, 210, 211.
— Sa dissolution dans l'ammoniaque, 237.
— cristallisable et soufre insoluble, 238.
— Action de la chaleur sur divers états de ce corps, 287.
— Sa cristallisation dans les dissolvants, 365.
Sous-oxalate de bismuth. Sa composition, 593.
Spongine, 569.
Stannéthyle, 136, 415.
Stannodiéthyle, 416, 459.
Stassfurtite, 329.
Stassfurtite de Stassfurth, 553.
Staurotide. Sa production artificielle, 18.
Strychnine. Produits d'oxydation, 37.
— Ses dérivés benzoïques, 78.
Substance amyloïde de l'économie, 523.
Sucre dans l'urine normale, 47.
— de canne. Action de l'eau, 68.
— Ses combinaisons avec la chaux, 190.
— changé en cellulose et en matières grasses par la fermentation, 356.
— d'amidon cristallisé et dur, 468.
— du sang de la veine porte et des veines sushépatiques, 523.
— formé par la matière glycogène hépatique, 569.
Sulfate ferreux employé comme moyen de réduction, 60.
— double de magnésie et de potasse, 125.
— de baryte. Sa solubilité, 174. — Sa préparation avec le carbonate naturel, 317.
— de cuivre et de fer naturel, 332.
— de plomb. Sa solubilité dans l'hyposulfite de soude, 85.
Sulfates doubles de cobalt et de potasse, de nickel et de potasse, de cobalt et d'ammoniaque, de nickel et d'ammoniaque, leur solubilité, 125.
Sulfhydrate d'acétyle (acide thiacétique), 589.
Sulfide d'arsémonométhyle, 99.
Sulfite d'amyle, 579.
— d'éthyle, 578.
— double de méthyle et d'éthyle, 380.
— double d'éthyle et d'amyle, 380.
— de méthyle, 578.
— de protoxyde de cuivre, de protoxyde et de sesquioxyde de fer et de soude, 224.
Sulfites alcalins. Leur action sur l'indigo, 79.
Sulfocyanures (Oxydation des), 37.
Sulfoxybromure de carbone, 27.
Sulfure d'acétyle, 590.
— d'acéthyle et de plomb, 590.
— de carbone transformé en hydrogènes carbonés, 26.
— de carbone, 82.
— de niobium, 167, 291.
Sulfures d'étains. Leur dissolution dans les acides, 400.
— métalliques. Leur décomposition par le chlorure de phosphore, 530.
Sursaturation (Théorie de la), 527.
Syénite zirconienne, 129.
Syntonine, son équivalent, 524.

T

Tagilite et libéthénite trouvés dans une mine près de Coquimbo (Chili), 550.
Tannin de la noix de galle, 41.
Tantale (*Voyez* Minéraux tantalifères).
Tantalite, 553.
Tétrachlorure d'arsémonométhyle, 98.
Tétraméthylammonium (Composés mercuriques du), 101.
Tétréthylammonium (Composés mercuriques du), 101.
Théorie chimique (Nouvelle), 49.
— d'Ampère et d'Avogadro sur la constitution des corps gazeux appliquée à la chimie minérale, 201.
Tissu utriculaire des végétaux, action de la chaux, 602.
Toluylphényle, 262.
Tourbe (Produit de distillation), 315.
Tréhalose, 65, 390.
Tribromure d'allyle (Base désirée du), 73.
Trichlorure de cacodyle, 97.
Triéthylphosphine, 116.
Triphylline de Bodenmais, 551.
Troène (Matière colorante rose du), 496.
Tunicine, sa transformation en sucre, 69.
Tyrite, 90.

U

Uinonite, 372.
Urée (Dosage par l'hypochlorite de soude), 47.
— Sa présence dans les organes des plagiostomes, 443.
— Sa présence dans le chyle et dans la lymphe, 607.
— Sa transformation en acide cyanique et en ammélide, 72.
Urées mixtes de l'azote et du phosphore, 231.
Urine normale (Présence du sucre dans l'), 47.
— de tortue, son analyse, 607.

V

VALÉRAL. Ses combinaisons avec les acides, 384.
VALÉRIANATE d'atropine, 78.
VANADIUM et ses combinaisons, 292.
— Nouveau minerai de ce métal, 535.
— Sa présence dans l'argile de Chantilly, 535.
VASCULOSE, 433.
VERS à soie. Leur composition, 234.
VOLUME moyen de quelques solutions salines; ses variations, 237.
— spécifiques, 160.
— spécifiques des combinaisons inorganiques, 9.

W

WAGNÉRITE. Sa composition et sa production artificielle, 170.
WAVELLITE, 329.

X

XANTHINE, 120, 605.
— préparée avec la guanine, 276.

Y

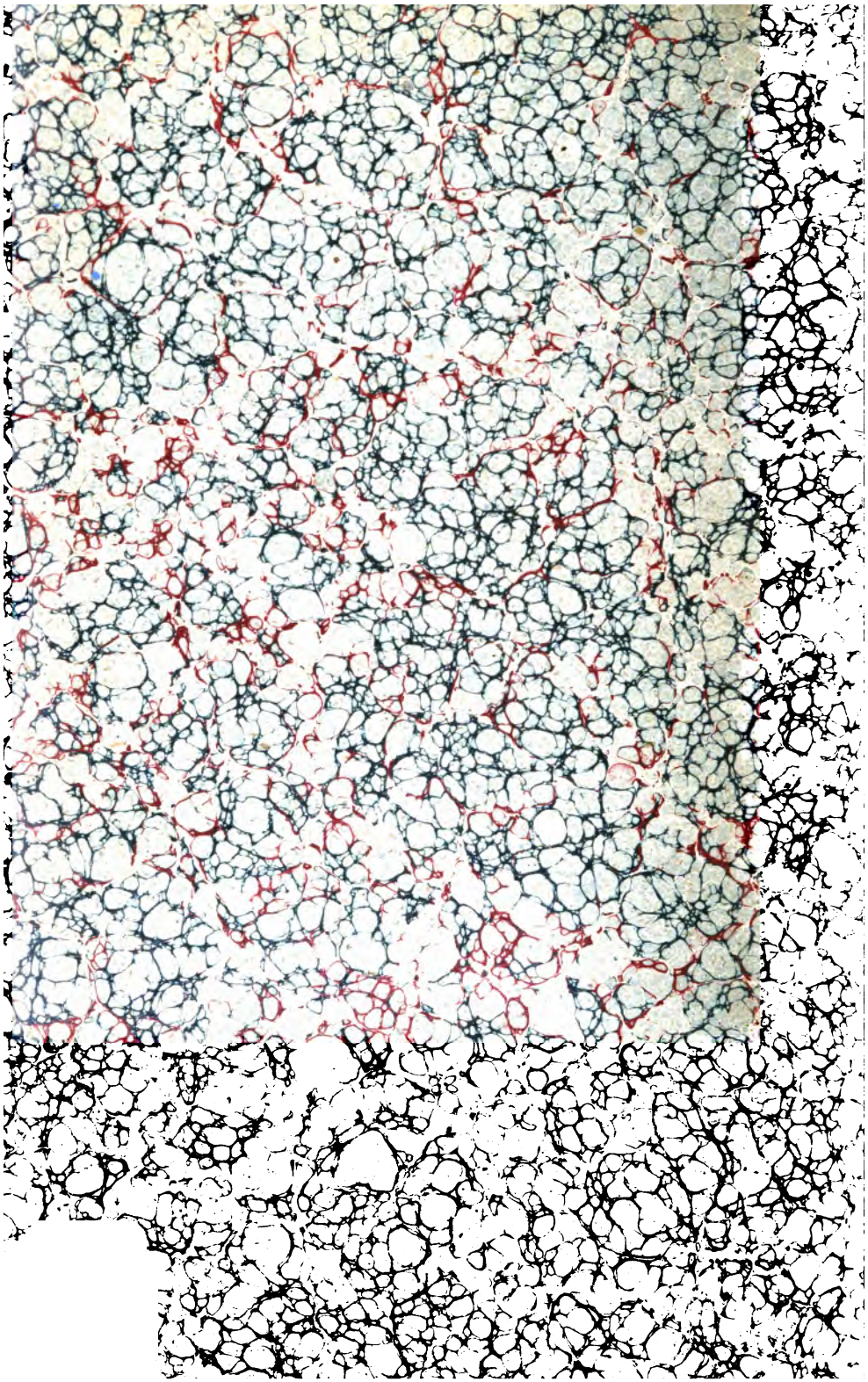
YTTROTITANITE, 297.

Z

ZÉOLITHES, 373.
ZINC. Son dimorphisme, 534.
— hydrocarbonaté, 126, 127.
— Sa séparation d'avec le nickel, 255.
— Minerais sous forme oolithique, 584.
ZINCOMÉTHYLE. Sa préparation, 418.
ZIRCONE. Sa production artificielle, 17.

FIN DE LA TABLE.

Paris. — Imprimerie de PILLET fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.



NOV 9 1887